N° d'ordre : 406

N° D'ENREGISTREMENT AU CNRS :

A.O. 8508

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain PROUTIERE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA BIREFRINGENCE ELECTRIQUE DES LIQUIDES - APPLICATION A L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE DE COMPOSES AROMATIQUES

soutenue le Juillet 1973 devant la commission d'Examen:

M.M. R. SERVANT ..... *Président*

A. PACAULT .....

J G. BAUDET .....

A.D. BUCKINGHAM ..... *Examinateurs*

S. KIELICH .....

J.R. LALANNE .....

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549625_0004

N° d'ordre : 406

N° D'ENREGISTREMENT AU CNRS :

A.O. 8508

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain PROUTIERE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA BIREFRINGENCE ELECTRIQUE DES LIQUIDES - APPLICATION A L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE DE COMPOSES AROMATIQUES

soutenue le Juillet 1973 devant la commission d'Examen:

M.M. R. SERVANT _____ *Président*

A. PACAULT _____

J G. BAUDET _____

A.D. BUCKINGHAM _____ *Examinateurs*

S. KIELICH _____

J.R. LALANNE _____

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de l'Université d'Abidjan, sous la direction du professeur J.G. BAUDET. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur P. BOTHOREL, Professeur à l'Université de Bordeaux I, est à l'origine de cette étude, il m'a sans cesse conseillé dans mes recherches. Je l'en remercie respectueusement.

Je remercie vivement le professeur R. SERVANT, de l'Université de Bordeaux I, de l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Le professeur A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, m'a toujours réservé un excellent accueil lors de mes stages au centre de recherche Paul Pascal. Il m'a également prodigué d'utiles conseils lors de ses missions à Abidjan. Qu'il me permette de lui exprimer ici toute ma gratitude.

Le professeur A.D. BUCKINGHAM, de l'Université de Cambridge dont les travaux ont beaucoup inspiré mon étude théorique, m'a reçu avec bienveillance dans son service et a bien voulu juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Le professeur S. KIELICH, de l'Université de Poznan, dont les travaux m'ont permis de mieux comprendre l'aspect théorique des phénomènes que j'ai étudiés, m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je l'en remercie bien vivement.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.R. LALANNE, de l'Université de Bordeaux I, dont les suggestions ont été prédominantes dans l'orientation de cette étude. De plus, son aide efficace dans tous les aspects de ce travail a permis de le mener à bien. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie vivement Monsieur M. CAMAIL, du centre d'enseignement supérieur de Niamey. Le travail exposé dans le chapitre V est en effet le fruit de notre amicale collaboration.

Je suis également reconnaissant à Monsieur R.LEPARMENTIER qui a collaboré activement à la mise au point des expériences en champ électrique pulsé.

Je remercie aussi Monsieur J.J. PIAUD, du centre de recherche Paul Pascal, et Monsieur J. MARCHANT de la Faculté des Sciences de l'Université d'Abidjan, pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans le domaine de l'électronique.

Enfin, je remercie mes collègues des laboratoires de chimie et de physique de la Faculté des Sciences de l'Université d'Abidjan, le personnel des services généraux de la faculté (verre, mécanique, imprimerie...) ainsi que toutes les personnes qui ont participé à la réalisation matérielle de cette thèse.

S O M M A I R E

INTRODUCTION ---------- 1

CHAPITRE I - Appareils et mesures des constantes de KERR des liquides purs ou en solution en champ statique et pulsé.

1. Appareil et technique de mesure de la constante de KERR d'un liquide en champ électrique statique ---------- 3
2. Dispositif de mesure de la constante de KERR d'un liquide en fonction de la température ---------- 13
3. Appareil et technique de mesure de la constante de KERR d'un liquide en champ électrique pulsé ---------- 18
4. Mesures de la densité d, de la concentration c, de l'indice de réfraction n, et de la constante diélectrique relative ε_r d'un liquide ou d'une solution ---------- 27

CHAPITRE II - Difficultés présentées par l'application de la théorie classique de l'orientation dans le cas des fluides denses.

1. La théorie classique de l'orientation et ses limites d'application ---------- 29
2. Limites des modèles microscopiques utilisés dans la théorie de l'orientation ---------- 40
3. Influence de l'hyperpolarisabilité, de l'électrostriction et de l'effet JOULE en effet KERR statique ------- 50
4. Limites des autres théories du phénomène de KERR ------

CHAPITRE III - Théorie perfectionnée de l'orientation moléculaire - Expression complétée et modifiée de la constante de KERR.

1. Modification de l'énergie moléculaire d'orientation - Nouvelle expression de la constante de KERR ---------- 65
2. Influence des phénomènes d'hyperpolarisabilité -------- 70
3. Influence des phénomènes de corrélations angulaires et d'interactions moléculaires ---------- 72
4. Expression théorique de la variation de l'indice de réfraction due à l'électrostriction ---------- 78

CHAPITRE IV - Avantages et limites d'application de l'expression théorique modifiée et complétée de la constante de KERR.

1. Applications de l'expression modifiée et complétée de la constante de KERR ---------- 81
2. Contribution de l'hyperpolarisabilité en effet KERR statique ---------- 94
3. Contribution des interactions moléculaires en effet KERR statique ---------- 97
4. Les polarisabilités électriques moléculaires en effet KERR statique ---------- 101

CHAPITRE V - Application de l'effet KERR statique à l'analyse conformationnelle.

1. Corrélation entre les résultats expérimentaux de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée et ceux de l'effet KERR statique ---------- 105
2. Application des mesures d'effet KERR statique et de diffusion RAYLEIGH dépolarisée à l'analyse conformationnelle ---------- 117

CONCLUSION ---------- 134

ANNEXES DE CALCUL.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

INTRODUCTION

Le phénomène de la biréfringence électrique découvert en 1875 par John KERR, a d'abord fait l'objet de nombreuses études expérimentales qui ont permis aux physiciens de faire progresser les techniques de mesure de la constante de KERR et des temps de relaxation du phénomène. Sa première interprétation à l'aide de la théorie de l'orientation moléculaire élaborée entre 1910 et 1920 par LANGEVIN, BORN, GANS et DEBYE, a incité les chimistes et les physiciens à utiliser le phénomène de KERR en tant que technique d'investigation de la structure moléculaire. Cette théorie de la biréfringence électrique permet en effet d'exprimer la constante de KERR en fonction des polarisabilités optiques et électriques et du moment dipolaire des molécules. Associée aux mesures d'anisotropie optique moléculaire et de moment dipolaire, la détermination de la constante de KERR peut fournir des indications précises sur la conformation d'une molécule.

Les nombreux résultats,obtenus par la technique de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée à l'institut Paul Pascal de Bordeaux, nous ont amenés à entreprendre l'application à l'analyse conformationnelle de la biréfringence électrique,provoquée par un champ électrique statique, dans un liquide. La technique de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée permet en effet de mesurer directement, avec une bonne précision, les valeurs de l'anisotropie optique moléculaire dans les liquides.

Cependant, dès le début de notre étude, l'examen des résultats expérimentaux obtenus en effet KERR, a mis en évidence deux problèmes majeurs :

- Un premier problème a été posé par l'insuffisance de la théorie classique de l'orientation moléculaire à rendre compte des valeurs expérimentales de la constante de KERR.

- Un deuxième problème a été soulevé par le désaccord entre les valeurs de l'anisotropie optique moléculaire mesurées en diffusion RAYLEIGH dépolarisée et celles déduites des valeurs expérimentales de la constante de KERR par l'intermédiaire de la théorie classique de l'orientation moléculaire.

Nous avons donc été amenés à entreprendre une série d'études critiques théoriques et expérimentales du phénomène KERR avant de pouvoir atteindre le but que nous nous proposions.

Ces études critiques et les résultats auxquels nous sommes parvenus constituent l'objet du travail que nous exposons dans ce mémoire.

Le chapitre I est consacré à la description des appareillages que nous avons réalisés et utilisés. Dans le chapitre II nous mettons en évidence les problèmes posés par l'application de la théorie classique de l'orientation moléculaire. Une mise au point des plus récents travaux théoriques sur le sujet est détaillée dans le chapitre III. Dans le chapitre IV, nous montrons que certaines solutions théoriques peuvent être apportées aux problèmes précédents, grâce aux considérations du chapitre III. Enfin, dans le chapitre V, nous montrons, compte tenu des précédentes explications théoriques et de certaines considérations d'ordre expérimental, comment il est possible d'utiliser simultanément la technique de l'effet KERR statique et celle de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée en analyse structurale.

CHAPITRE I : Appareils et mesures des constantes de KERR des liquides purs ou des solutions en champ statique et pulsé.

Nous décrivons dans ce chapitre les techniques expérimentales que nous avons mises au point et utilisées.

Il est divisé en quatre paragraphes :

1.- Appareil et technique de mesure de la constante de KERR d'un liquide en champ électrique statique.

2.- Dispositif de mesure de la constante de KERR d'un liquide en fonction de la température.

3.- Appareil et technique de mesure de la constante de KERR d'un liquide en champ électrique pulsé.

4.- Mesures complémentaires nécessaires à la détermination de la constante de KERR d'un composé en solution.

1 - Appareil et technique de mesure de la constante de KERR d'un liquide en champ électrique statique.

1.1. Appareillage

Cet appareil a déjà été décrit [1] ; des modifications ont été apportées au niveau de la détection du phénomène. Une vue générale de l'appareillage apparait sur le cliché 1.

1.1.1. Ensemble optique (figure 1)

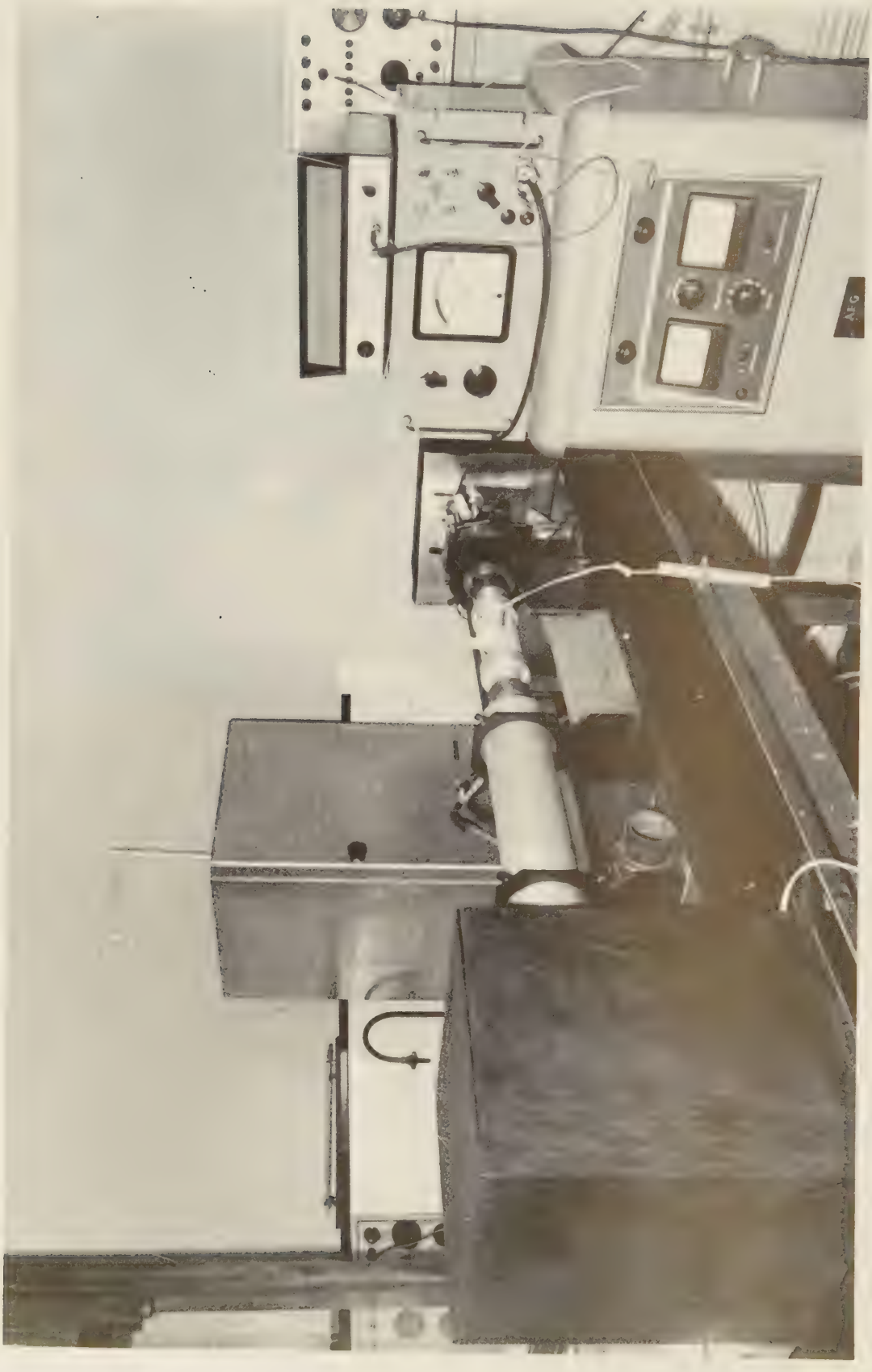
La source lumineuse (S) est une lampe H.P. 125 à vapeur de mercure dont l'intensité est modulée à 100 HZ. Le faisceau lumineux issu de S est rendu parallèle grâce à la lentille L_1. Le filtre interférentiel F sélectionne la radiation verte $\lambda = 5460 \pm 10$ Å.

Une partie du flux lumineux réfléchie à 90° par la glace sans tain M_1 constitue le faisceau de tarage. Ce faisceau est envoyé par l'intermédiaire des miroirs M_2 et M_3 sur la photocathode du photomultiplicateur P.

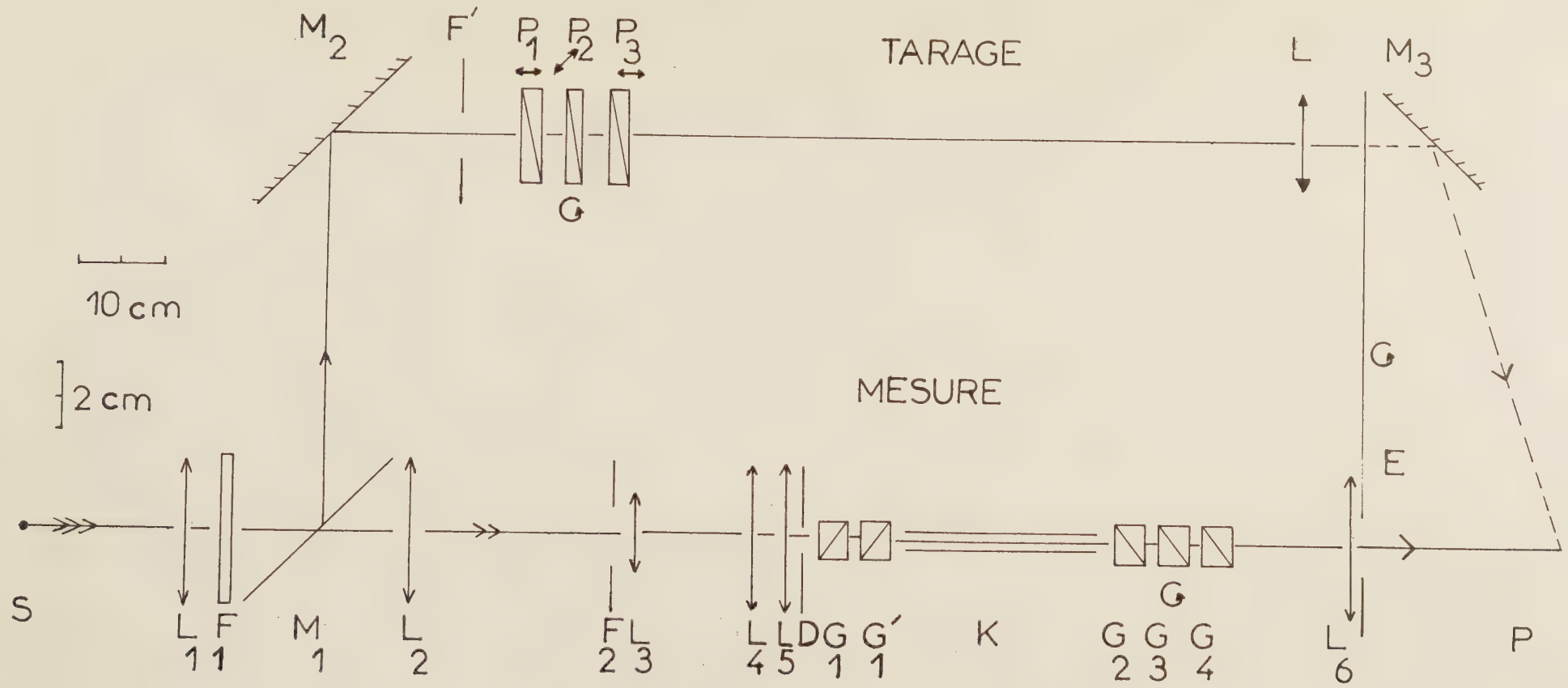
La fente réglable, les trois polaroïds P_1, P_2 et P_3 et la lentille L' permettent le réglage et la focalisation du flux lumineux atteignant P.

La partie incidente traversant M_1 constitue le faisceau de mesure.

La lentille L_2 focalise le faisceau au niveau de la lentille de champ L_3. Les lentilles L_4, L_5, la fente réglable F_2 et le diaphragme D transforment le faisceau en un faisceau parallèle de sec-

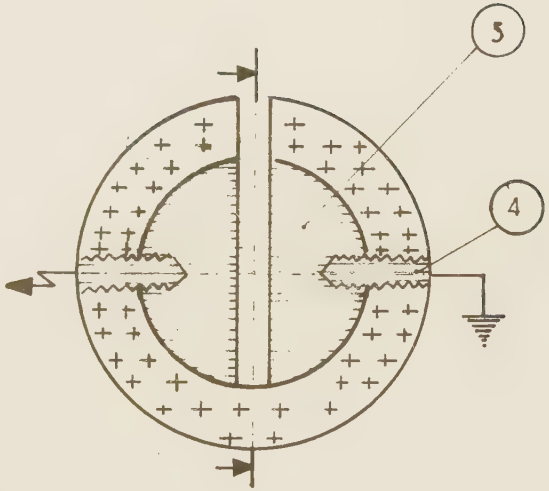


CLICHE 1

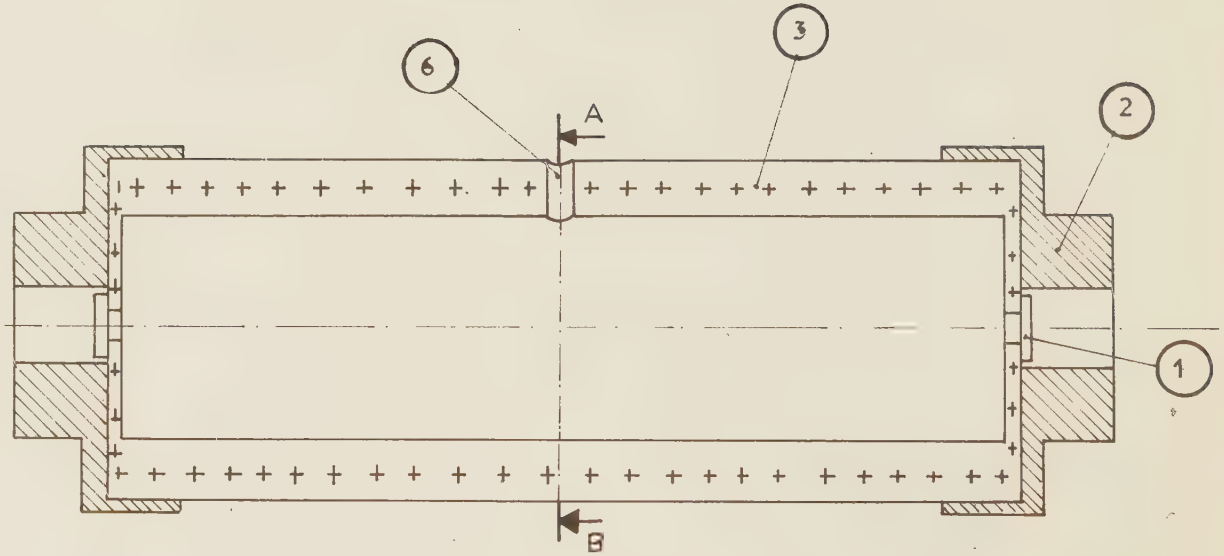


L_1 / L_2 / L_3 / L_4 / L_5 / L_6 et L' sont des lentilles convergentes de 30 cm de distance focale

FIGURE 1



COUPE AB



COUPE LONGITUDINALE

+++ NYLON TECHNYL

ALUMINIUM

ACIER INOXYDABLE

(1) Verre de fermeture

(2) Embouts de fixation de la cellule

(3) Corps de cellule (isolant electrique)

(4) Vis de contact electrique

(5) plateaux du condensateur de Kerr

(6) Trou de remplissage

FIGURE 2

tion réglable. Ce faisceau traverse deux prismes de GLAZEBROOK G_1 et G'_1 qui le polarisent à 45° du champ électrique appliqué à la cellule de KERR K. L'utilisation de deux prismes permet d'améliorer la polarisation du faisceau.

A la sortie de la cellule le faisceau traverse trois prismes de GLAZEBROOK G_2, G_3 et G_4 croisés avec les deux précédents. La lentille L_6 focalise le faisceau de mesure au même endroit de la photocathode de P que le faisceau de tarage.

Les deux faisceaux sont découverts l'un après l'autre en tournant manuellement le disque E. Le prisme de GLAZEBROOK G_3 est mobile par rapport à G_2 et G_4.

1.1.2. La cellule de KERR et son alimentation (figure 2).

Le corps de cellule est en nylon technyl. Les plateaux du condensateur sont formés de deux plaques d'acier inoxydable parallèles de 17 cm de longueur, 3 cm de largeur, distantes de 0,75 cm. La cellule est hermétiquement fermée à ses extrémités par des lamelles à faces parallèles en verre sans tension. Ces lamelles sont collées sur le corps de cellule par de l'élastomère rhodorsil afin d'éviter les birefringences de contrainte inévitables lors de serrages ou de collages rigides. Le diamètre du faisceau de mesure traversant la cellule de KERR est de 0,60 cm ce qui évite toute réflexion parasite sur les plateaux du condensateur.

La haute tension continue appliquée au condensateur de KERR est fournie par un générateur de type Zeiss H.A. 60 R. Cette haute tension variant de 5 à 66 Kv est produite par un ensemble de condensateurs montés en cascade à haute fréquence. Pour une tension de 20 Kvolts, le champ E_o régnant dans le condensateur vide est d'environ :

$$E_o = \frac{20\ 10^3}{0,75} = 26.700 \text{ Volts/cm}$$

1.1.3. Ensemble électronique de mesure (figure 3).

Les mesures de l'intensité lumineuse du faisceau de tarage et du faisceau de mesure sont faites alternativement avec le même dispositif d'enregistrement. Le flux lumineux du faisceau éclairant la photocathode est transformé par le photomultiplicateur en un courant électrique modulé à 100 HZ de la forme $i = i_o \sin^2 \omega t$. Le photomultiplicateur (RCA type 931 A) est alimenté par une tension continue stabilisée de - 1000 Volts par l'intermédiaire d'un diviseur

de tension constitué de dix résistances de 470 KΩ . La différence de potentiel entre dynodes successives est de 100 Volts. La tension régnant aux bornes de la résistance de charge de I MΩ est ensuite intégrée par une capacité de 0,22 µF et mesurée directement par un millivoltmétre . Les tensions ainsi mesurées sont au minimum de quelques millivolts. Ce dispositif très simple de mesure remplace celui assurant l'amplification du signal du photomultiplicateur et l'enregistrement simultané des deux faisceaux sur l'oscilloscope de l'appareillage antérieur [1].

- L'amplification du signal KERR a été rendue inutile par l'amélioration du montage optique et par l'utilisation d'appareils de détection plus sensibles.

- L'utilisation du dispositif d'enregistrement simultané des deux faisceaux a été abandonnée en raison des phénomènes parasites dissymétriques introduits par la commutation du relais électrodynamique. De plus, nous avons vérifié que les fluctuations rapides de l'intensité lumineuse ont très peu d'influence sur la précision des mesures. Le seul inconvénient de la commutation manuelle du disque E est la durée plus importante des mesures.

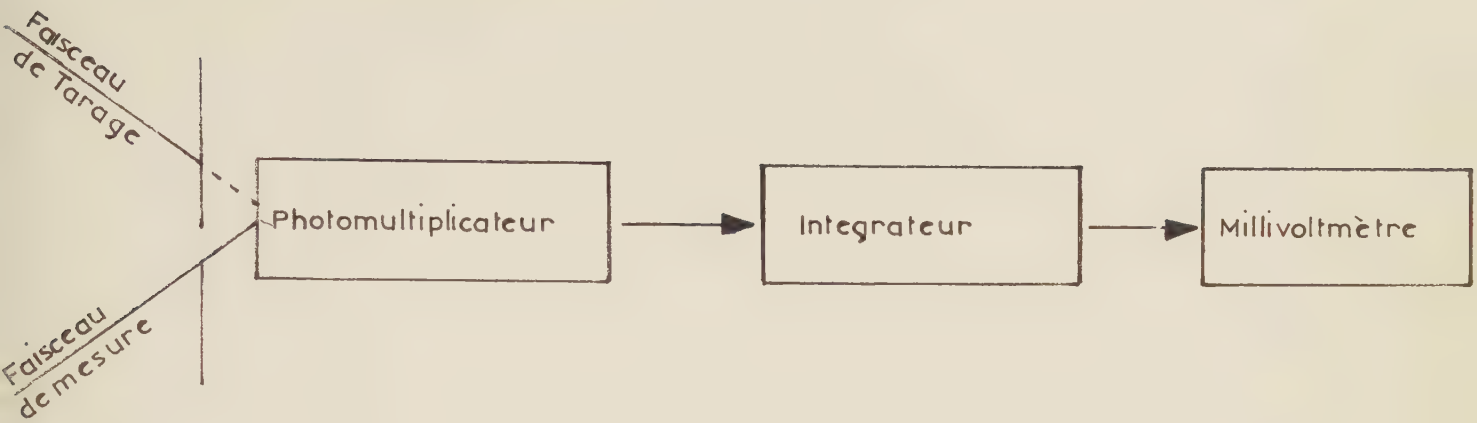
1.2. Principe des mesures.

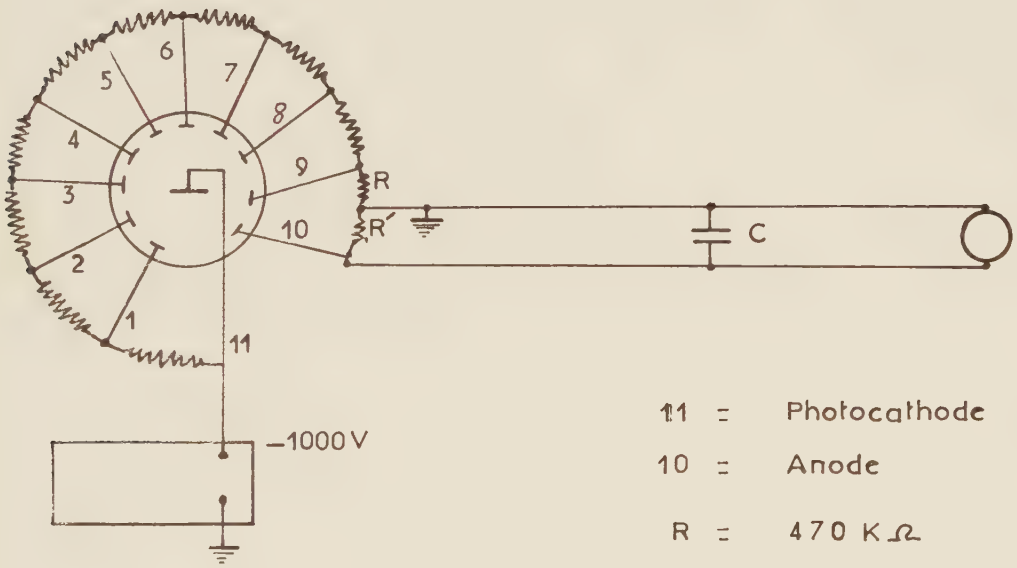
1.2.1. Rappel du phénomène de KERR.

Le phénomène de biréfringence provoqué par l'application d'un champ électrique uniforme fut découvert en 1875 par KERR [2] sur un bloc de verre. Observé par la suite sur les liquides et les gaz, le phénomène peut s'énoncer de la façon suivante : une substance transparente et isotrope soumise à l'action d'un champ électrique homogène et uniforme se comporte comme un cristal uniaxe dont l'axe optique est parallèle au champ électrique appliqué. La substance devenue birefringente à la propriété de rendre elliptique une onde monochromatique préalablement linéairement polarisée. Cette biréfringence est caractérisée par la différence de chemin optique.

$$\delta = (n_e - n_o).l$$

n_o et n_e sont les indices de réfraction de la substance selon la direction perpendiculaire au champ E_o (direction ordinaire) et selon la direction parallèle au champ (direction extraordinaire).l est la longueur de substance traversée soumise au champ électrique.





Alimentation continue stabilisée

(CRC type ALS 349)

11 = Photocathode (impact du flux lumineux)

10 = Anode

R = 470 KΩ

R' = 1,5 MΩ

C = 0,22 uF

FIGURE 3

On montre expérimentalement que δ est proportionnelle à 1, à la longueur d'onde λ et à E_o^2.

$$\delta = B_\circ \, 1 . \lambda \, E_o^2 \qquad (1)$$

B est la constante de KERR, caractéristique de la substance.

1.2.2. Principe de mesure de la constante de KERR.

L'intensité I du flux lumineux qui atteint le photomultiplicateur étant fonction de la biréfringence, la mesure de B est ramenée à la mesure de I.

L'appareil permettant des mesures relatives d'intensités lumineuses, il n'est pas nécessaire de tenir compte des variations d'amplitude dues à la traversée des milieux réfringents (lentilles, filtre, prismes de GLAZEBROOK).

Soit le référentiel O, X, Y, Z ; $\overrightarrow{O\,Y}$ étant l'axe parallèle à $\vec{E}_o$

Soit $\overrightarrow{O\,G_1}$, $\overrightarrow{O\,G_2}$, $\overrightarrow{O\,G_3}$, $\overrightarrow{O\,G_4}$, les directions des plans de polarisations des prismes de GLAZEBROOK.

Notons $s_1 = A \cos \omega t$ l'onde rectiligne transmise par le polariseur G_1 et se propageant dans la direction $\overrightarrow{OZ}$ (figure 4).

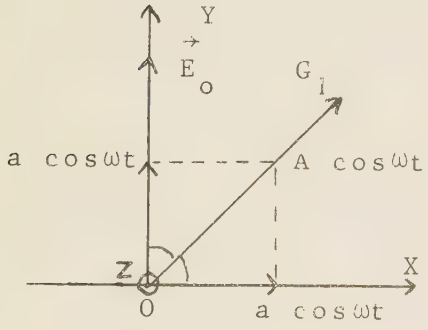


FIGURE 4

A l'entrée du condensateur de KERR, s_1 peut être décomposée en deux vibrations rectilignes selon $\overrightarrow{ox}$ et $\overrightarrow{oy}$ telles que

$$x = A \cos \frac{\pi}{4} \cos \omega t = a \cos \omega t \quad \text{et}$$

$$y = A \sin \frac{\pi}{4} \cos \omega t = a \cos \omega t$$

A la sortie de la cellule, les vibrations $\vec{x}$ et $\vec{y}$ sont déphasées d'un angle $\phi = (n_e - n_o) \frac{2\pi 1}{\lambda}$

x devient $x' = a \cos \omega t$

y devient $y' = a \cos (\omega t - \phi)$

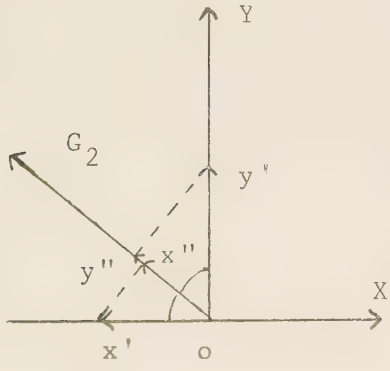


FIGURE 5

A la sortie de G_2, l'onde rectiligne résultante est la somme des projections x'' et y'' de x' et y' sur l'axe de l'analyseur $\overrightarrow{O\,G_2}$ (figure 5)

soit : $s_2 = x'' + y'' = \cos \frac{\pi}{4} \left[a \cos \omega t + a \cos(\omega t - \phi) \right]$

$$s_2 = a' \left[\cos \omega t + \cos (\omega t - \phi) \right]$$

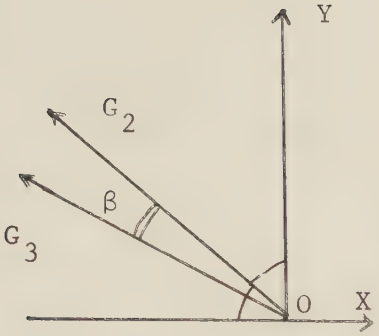


FIGURE 6

L'intensité I_2 de s_2 est de la forme

$$I_2 = a'^2 \sin^2 \frac{\phi}{2}$$

Le prisme de GLAZEBROOK G_3, contrairement aux autres, est mobile et peut pivoter d'un angle β autour de l'axe optique $\overrightarrow{OZ}$

Soit β l'angle entre $\overrightarrow{O\,G_3}$ et $\overrightarrow{O\,G_2}$ au moment de la mesure (figure 6).

L'intensité de l'onde s_3 émergeant de G_3 est $I_3 = I_2 \cos^2\beta = a'^2 . \sin^2 \frac{\phi}{2} . \cos^2 \beta$

L'axe de G_4 étant parallèle à $\overrightarrow{O\,G_2}$, son axe fait un angle β avec $\overrightarrow{O\,G_3}$.

A la sortie du système optique, l'intensité lumineuse est donc : $I_4 = I_3 \cos^2 \beta = a'^2 . \sin^2 \frac{\phi}{2} . \cos^4 \beta$

L'intensité lumineuse arrivant sur la photocathode est

$I_4 = I \cos^4 \beta$ (2)

$I = k . \sin^2 \frac{\phi}{2}$ représente à une constante près l'intensité lumineuse sortant de la cellule.

k est une grandeur dépendant de la substance étudiée, elle est pratiquement constante si les composés mesurés sont transparents pour la longueur d'onde utilisée $\lambda = 5460$ Å.

La sensibilité de l'appareillage est telle que les champs électriques utilisés ne dépassent jamais 30.000 Volts par cm pour un composé dont la constante de KERR vaut $B = 43.10^{-9}$ c.g.s. (cas du benzène).

De la relation (1) nous déduisons $\frac{\phi}{2} = \frac{\pi\delta}{\lambda} = \pi . B . l . E_o^2$

La longueur des plateaux du condensateur étant de 17 cm, on trouve

$\frac{\phi}{2} = 1,3°$

dans ces conditions on peut assimiler $\sin \frac{\phi}{2}$ à $\frac{\phi}{2}$ avec une précision supérieure à un millième.

La relation (2) peut s'écrire : $I = k . \pi^2 . B^2 . l^2 . E_o^4$

soit : $B^2 = K \frac{I}{E_o^4}$ (3)

K est une constante qui dépend uniquement des caractéristiques du banc d'optique et de la cellule.

1.3. Procédé des mesures, précision sur la valeur expérimentale de B.

1.3.1. Mesure de la constante de KERR.

- La cellule de KERR, remplie du liquide à étudier préalablement dépoussiéré par filtrations successives à travers un filtre de porosité suffisante (calibre G 5), est mise en place sur le banc d'optique.

- En l'absence de champ électrique E_o l'intensité parasite résultant de l'imperfection des éléments d'optiques (lentilles, prismes de GLAZEBROOK et verres de fermeture) est mesurée en ramenant le signal de mesure à la même valeur que le signal de tarage par rotation d'un angle β_o de G_3. L'intensité des signaux de tarage et de mesure étant notée respectivement i_t et i_p d'après la relation (2) :

$$i_t = i_p \cos^4 \beta .$$

L'opération est répétée en appliquant deux valeurs différentes du champ électrique E_1 et E_2 $(E_2 > E_1)$.

Les intensités correspondantes du signal de mesures étant I_1 et I_2 et les angles d'atténuation de G_3 étant β_1 et β_2, dans les deux cas, l'intensité lumineuse due à la birefringence vaut :

$$(I_1 - i_p) = i_t\left(\frac{1}{\cos^4 \beta_1} - \frac{1}{\cos^4 \beta_o}\right) \text{et } (I_2 - i_p) = i_t\left(\frac{1}{\cos^4 \beta_2} - \frac{1}{\cos^4 \beta_o}\right)$$

et d'après la relation (3)

$$B^2 = \frac{K}{E_2^4} i_t \left(\frac{1}{\cos^4 \beta_2} - \frac{1}{\cos^4 \beta_o}\right) = \frac{K}{E_1^4} i_t \left(\frac{1}{\cos^4 \beta_1} - \frac{1}{\cos^4 \beta_o}\right)$$

Afin de minimiser les erreurs dues à l'imprécision sur la valeur du champ, nous utilisons la relation :

$$B^2 = K \cdot i_t \cdot \frac{(\cos^{-4}\beta_2 - \cos^{-4}\beta_o) - (\cos^{-4}\beta_1 - \cos^{-4}\beta_o)}{E_2^4 - E_1^4} = K\, i_t \frac{F(\beta)}{E_2^4 - E_1^4} \quad (4)$$

Cela revient à calculer la pente de la droite $I = f(E^4)$.

L'ensemble de ces opérations est effectué pour le composé de référence (noté r) et pour le composé à étudier (noté x) i_t, E_1 et E_2 restant constants.

D'après la relation (4)

$$B_x = \frac{F(\beta_x)}{F(\beta_r)} \cdot B_r$$

Le composé de référence est le sulfure de carbone pur dont la constante de KERR vaut :

$B_r = 350 \cdot 10^{-9}$ c.g.s. (λ = 5460 Å, T = 298°K, p = 1 atmosphère) (3)

1.3.2. Précision des mesures.

L'évaluation de la précision des valeurs de B mesurées a été faite en répétant un grand nombre de fois les mesures dans des conditions différentes et en comparant les valeurs expérimentales obtenues. Ces résultats sont très différents selon que le signal mesuré est intense ou faible.

Dans le cas de composés dont la constante de KERR est voisine de celle de sulfure de carbone, l'incertitude relative est inférieure à un pour cent.

Si $B \simeq 350 \cdot 10^{-9}$ c.g.s. $0{,}5\ \% \ll \frac{\Delta B}{B} < 1\ \%$

Dans le cas de composés dont la constante de KERR est voisine de celle du benzène, l'incertitude relative est de l'ordre de un pour cent.

si $B \simeq 43 \cdot 10^{-9}$ c.g.s. $\frac{\Delta B}{B} \simeq 1\ \%$

Dans le cas de composés dont la constante de KERR est voisine de celle du tetrachlorure de carbone, l'incertitude peut atteindre environ trois pour cent.

si $B \simeq 9{,}5 \cdot 10^{-9}$ c.g.s. $1\ \% < \frac{\Delta B}{B} \leqslant 3\ \%$

2 - Dispositif de mesure de la constante de KERR d'un liquide en fonction de la température.

2.1. Appareillage (cliché 2 et figure 7).

L'ensemble de l'appareillage est celui décrit dans le paragraphe précédent.

La cellule de KERR est entourée d'une enceinte isotherme dont la température est rendue variable par un dispositif approprié.

Un bain thermostaté sert de source de chaleur (ou de froid). La température de l'eau dans le bain est régulée à 2/10 degré près. Une pompe fait circuler le liquide de ce bain dans un serpentin de cuivre entourant la cellule de façon homogène. Cet ensemble est complètement enveloppé par un bloc de polystyrène expansé d'environ 10 cm d'épaisseur afin d'assurer un isolement thermique suffisant. La température dans le liquide remplissant la cellule de

KERR peut être mesurée avec un thermomètre soigneusement dépoussiéré plongeant dans le liquide à travers l'orifice de remplissage. Un second thermomètre permet de mesurer la température dans l'enceinte à l'extérieur de la cellule. La comparaison de ces deux températures permet d'évaluer le gradient de température à l'intérieur de la cellule. Ce gradient est de l'ordre de 0,5°C, il correspond à l'incertitude sur la mesure de la température à l'intérieur de la cellule.

2.2. Technique des mesures et précision.

Après avoir rempli la cellule et réglé la température du bain à la température désirée, on fait circuler l'eau dans le serpentin de cuivre. En raison de la nature isolante du corps de la cellule (nylon technyl) l'élévation de température du liquide dans la cellule est très lente : de l'ordre de 5°C en une heure entre 20°C et 40°C et de l'ordre de 2°C en une heure entre 40°C et 60°C.

Quand la température d'équilibre est atteinte, on effectue la mesure de la constante de KERR (paragraphe 1.3.1). Une trentaine de mesures sont ainsi faites entre 20°C et 60°C pour un même composé.

Sur la figure 8 sont représentées les variations relatives de la constante de KERR du benzène en fonction de la température.

Sur ce graphique sont portées les valeurs expérimentales de $\frac{B_{(t)}}{B_{(24)}}$ en fonction de la température.

$B_{(t)}$ est la constante de KERR mesurée à la température t.

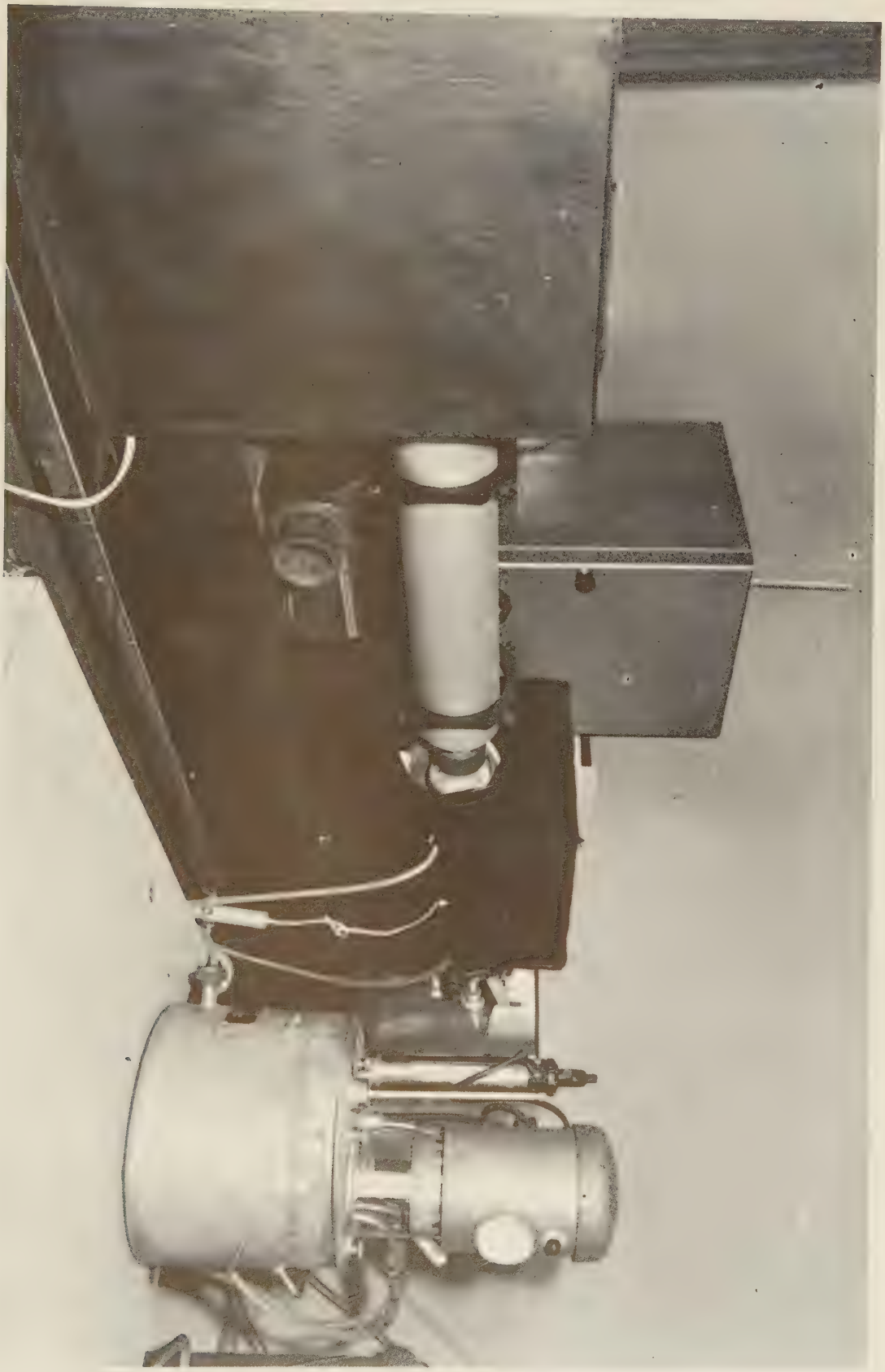
$B_{(24)}$ est la constante de KERR mesurée à 24°C (qui sert de référence).

Les incertitudes sur $B_{(t)}$ sont, dans le cas du benzène, de l'ordre de trois pour cent. En admettant cette erreur relative sur $B_{(60)}$ (constante à 60°C), l'erreur absolue sur $\frac{B(20) - B(60)}{B(20)}$ est approximativement de 0,03 (voir figure 8), de ce fait la précision sur la variation relative de la constante de KERR est très élevée.

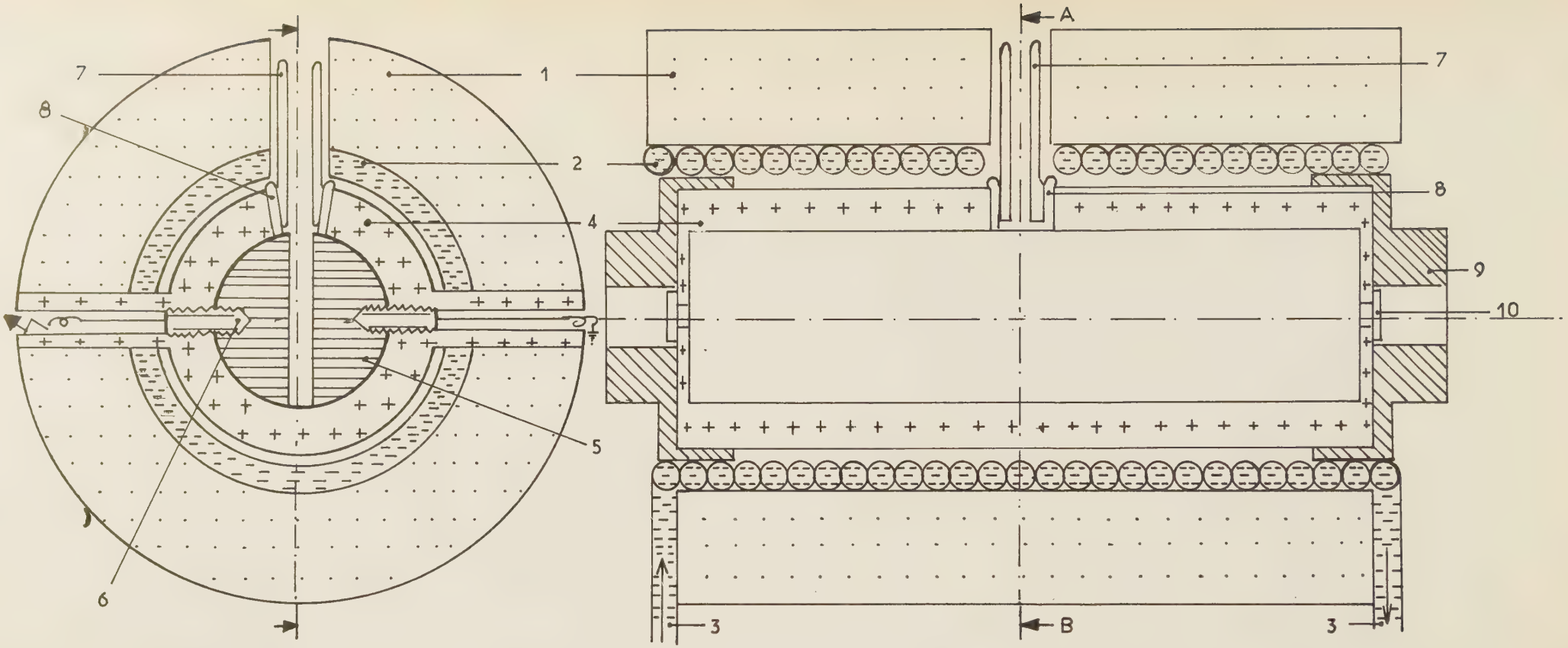
$$\frac{B(20) - B(60)}{B_{(20)}} = 0,199 \pm 0,030$$

L'erreur relative minimum affectant cette grandeur est donc approximativement de quinze pour cent.

Dans le cas d'un composé dont la constante de KERR est faible et varie peu avec la température, l'incertitude est considérable. Par exemple pour le cyclohexane :



CLICHE 2



POLYSTYRENE EXPANSE.

NYLON TECHNYL

CUIVRE

ALUMINIUM

ACIER INOXYDABLE

1 PAROI ISOTHERMIQUE

2 SERPENTIN DE CHAUFFAGE

3 ARRIVEE ET SORTIE DE L EAU DE CHAUFFAGE

4 CORPS DE CELLULE

5 PLATEAU DU CONDENSATEUR DE KERR

6 VIS DE CONTACT ELECTRIQUE

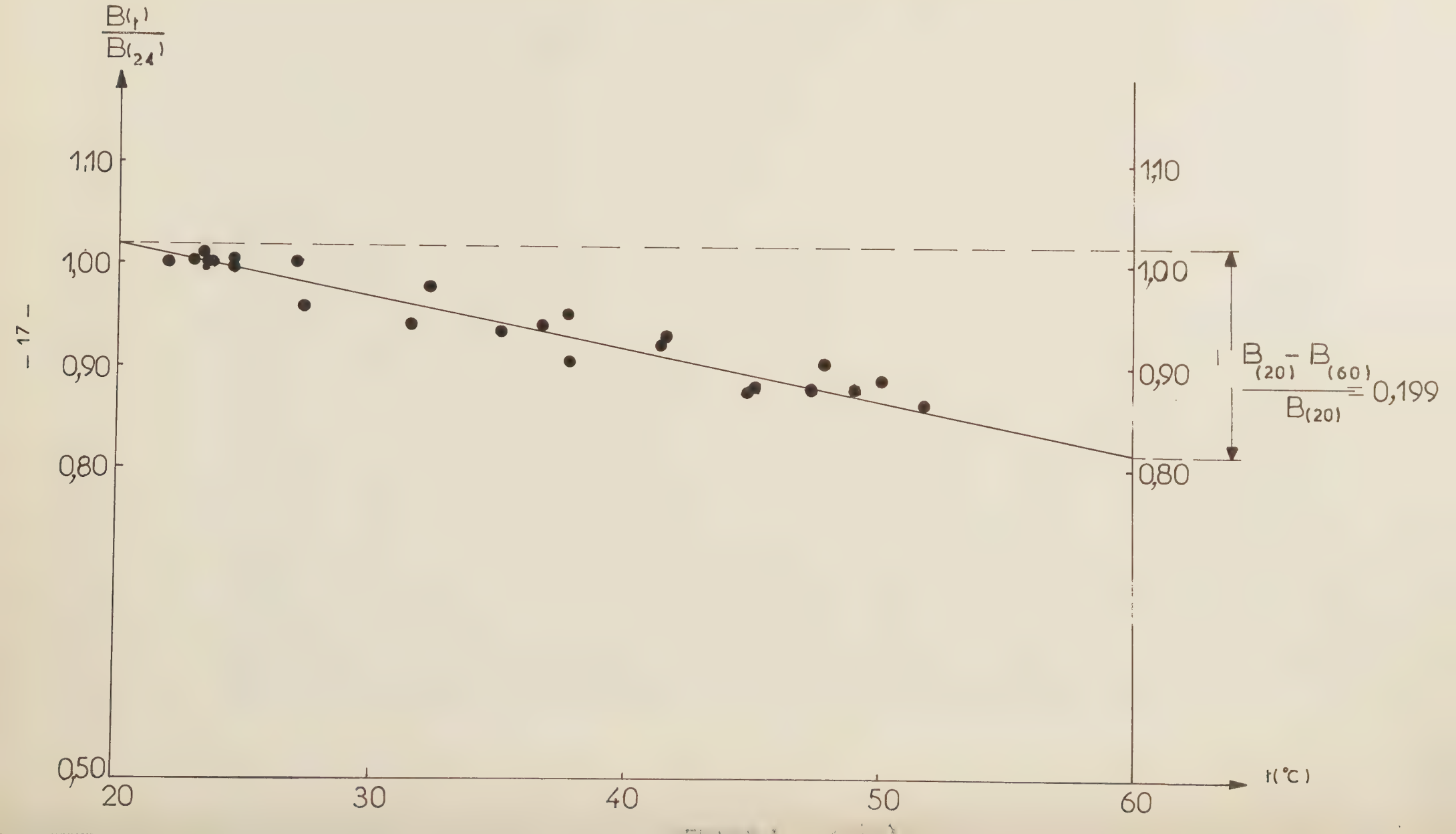
7 RODAGE MALE EN VERRE — REMPLISSAGE DE LA CELLULE

8 RODAGE FEMELLE EN VERRE

9 EMBOUTS DE FIXATION DE LA CELLULE

10 VERRES DE FERMETURE

CONSTANTE DE KERR DU BENZENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



$$\frac{B_{(20)} - B_{(60)}}{B_{(20)}} = 0,066 \pm 0,050$$

L'existence du gradient thermique à l'intérieur de la cellule ne peut expliquer ces imprécisions. En effet, dans le cas du benzène l'écart de température $\Delta t = 0.5°C$ correspond à une variation relative de la constante de KERR inférieure à deux millièmes.

Les causes essentielles de l'imprécision des mesures de $B_{(t)}$ sont :

- les déformations mécaniques de la cellule de KERR dues à l'échauffement.
- la biréfringence des verres de fermetures provoquée par les contraintes également dues à l'échauffement de la cellule.

Malgré ces erreurs, considérables dans certains cas, ces expériences nous ont permis de faire une étude intéressante de quelques composés liquides purs (voir paragraphe 1.4. du chapitre IV).

3 - Appareil et technique de mesure de la constante de KERR d'un liquide en champ électrique pulsé.

3.1. Appareillage.

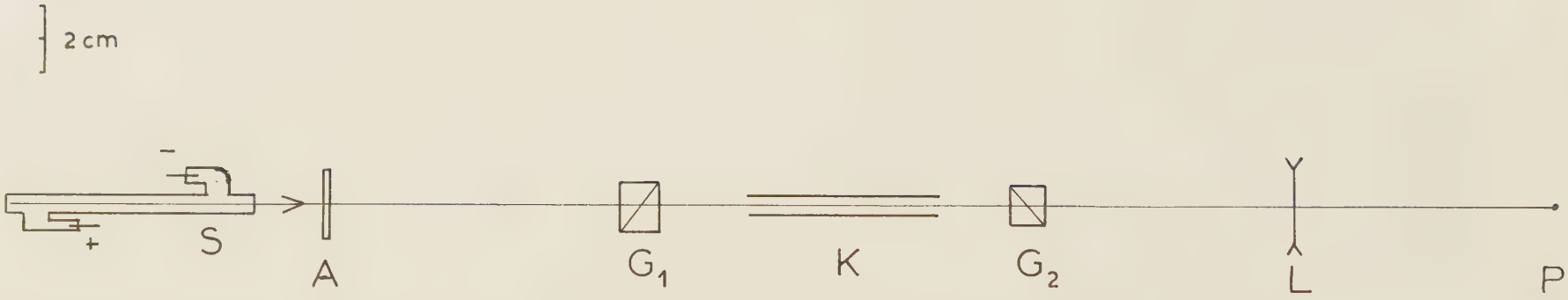
Cet appareil, visible sur le cliché 3, est basé comme le précédent sur la mesure d'intensités lumineuses.

3.1.1. Ensemble optique (figure 9).

La source lumineuse S est un tube LASER à mélange d'hélium et de néon (CILAS type NT 1). La longueur d'onde de la radiation émise est $\lambda = 6328$ Å. La puissance du flux lumineux est de l'ordre de 1,5 mW à la sortie du tube. Le filtrage de l'intensité lumineuse émise a été amélioré par l'addition d'une capacité de 1 µF aux bornes d'alimentation du tube ; l'amplitude de l'ondulation résiduelle (période 50 HZ) est ainsi réduite à cinq pour mille de l'amplitude totale. La stabilité de l'émission est assurée à mieux du pour cent par un régulateur de tension. Le diamètre du faisceau lumineux est pratiquement constant (1,30 ± 0,05 mm au niveau de la cellule de KERR).

- Le polaroïd A est destiné à atténuer l'intensité lumineuse génante dans certains cas.

CLICHE 3



L est une lentille divergente de 40 cm de distance focale

La longeur totale du banc d'optique est 1 m

FIGURE 8

- Le prisme de GLAZEBROOK G_1 polarise le faisceau parallèle à 45° du champ électrique régnant dans la cellule.

- Le prisme de GLAZEBROOK G_2 croisé avec G_1 assure l'extinction du faisceau lumineux en l'absence de champ électrique. En fait, on observe un minimum d'intensité lumineuse ; ce phénomène est sans inconvénient pour les mesures à condition que l'intensité du signal mesuré soit hors de la zone de saturation du photomultiplicateur.

- La lentille L divergente élargit le diamètre du faisceau à environ 10 mm au niveau de la photocathode du photomultiplicateur. Cet étalement du flux lumineux sur une grande surface de la photocathode diminue l'inertie de la réponse et augmente le seuil de saturation du photomultiplicateur.

3.1.2. La cellule de KERR et son alimentation.

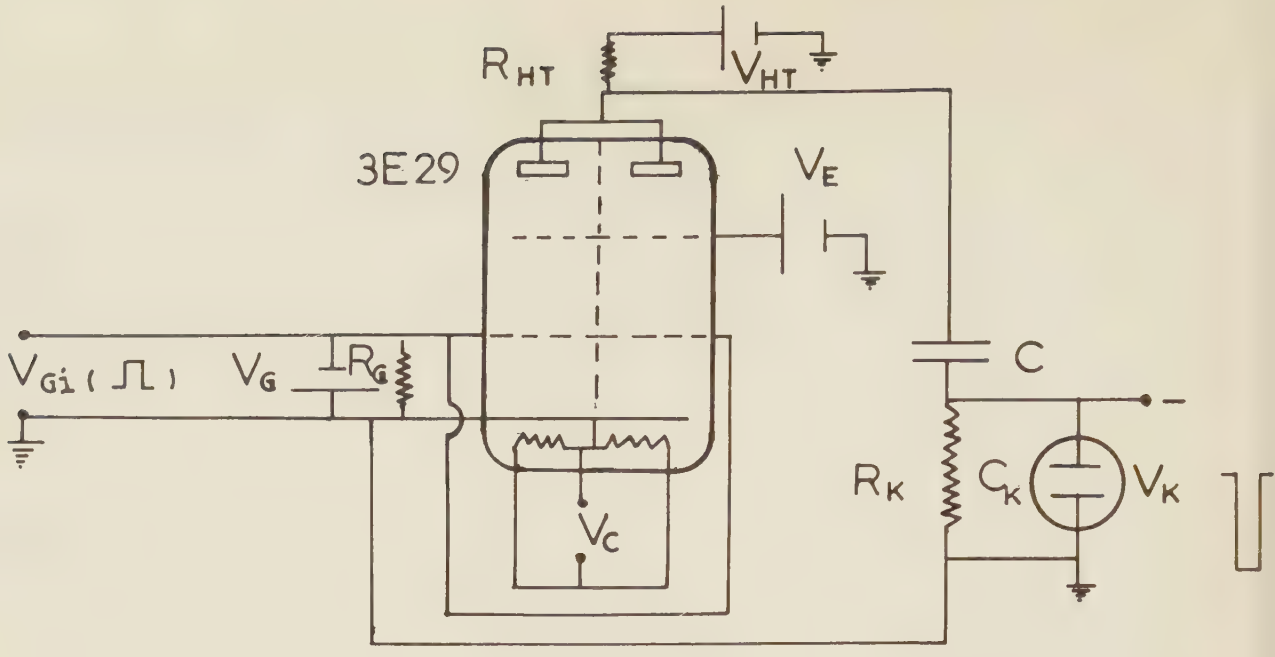
La cellule de KERR est identique à celle utilisée dans l'appareil précédent (figure 2). Ses dimensions sont cependant réduites en raison du faible diamètre du faisceau lumineux. La longueur des plateaux du condensateur de KERR est 170 mm, la largeur 20 mm et l'écartement 1,37 mm. Ces dimensions réduites (largeur et écartement) présentent le double avantage de diminuer le volume de liquide nécessaire à la mesure et de diminuer la tension aux bornes de la cellule de KERR. La tension nécessaire à l'étude des composés à très faible biréfringence reste inférieure à 5.000 Volts ce qui simplifie beaucoup la réalisation des dispositifs haute tension.

Le générateur d'impulsions électriques est inspiré des modulateurs utilisés dans les radars [4] (figure 10). L'impulsion fournie par un générateur d'impulsion G (HEWLETT PACKARD Type 212 A) est amplifiée par une double tétrode (RCA type 3 E 29).

La haute tension (V_{HT}) variant de 0 à 5.000 Volts appliquée aux plaques de la double tétrode est fournie soit par une alimentation C.R.C. type A.L.S. 349, soit par un générateur ZEISS type H A 60 R à polarité positive.

L'impulsion négative haute tension (V_k) appliquée à la cellule de KERR (cliché 4) possède les caractéristiques suivantes :

temps de montée $\begin{cases} 0,5 \ 10^{-6} \text{S pour 1.000 Volts d'amplitude.} \\ 2,5 \ 10^{-6} \text{S pour 5.000 Volts d'amplitude.} \end{cases}$



V_C = tension de chauffage = 6,3 v ∿

V_{Gi} = impulsion positive de 100 v, de durée variant de 5.10^{-8} à $1.5.10^{-5}$ s fournie part Gi

V_G = tension continue de - 90v appliquée aux grilles

V_E = tension continue de+300v appliquée aux écrans

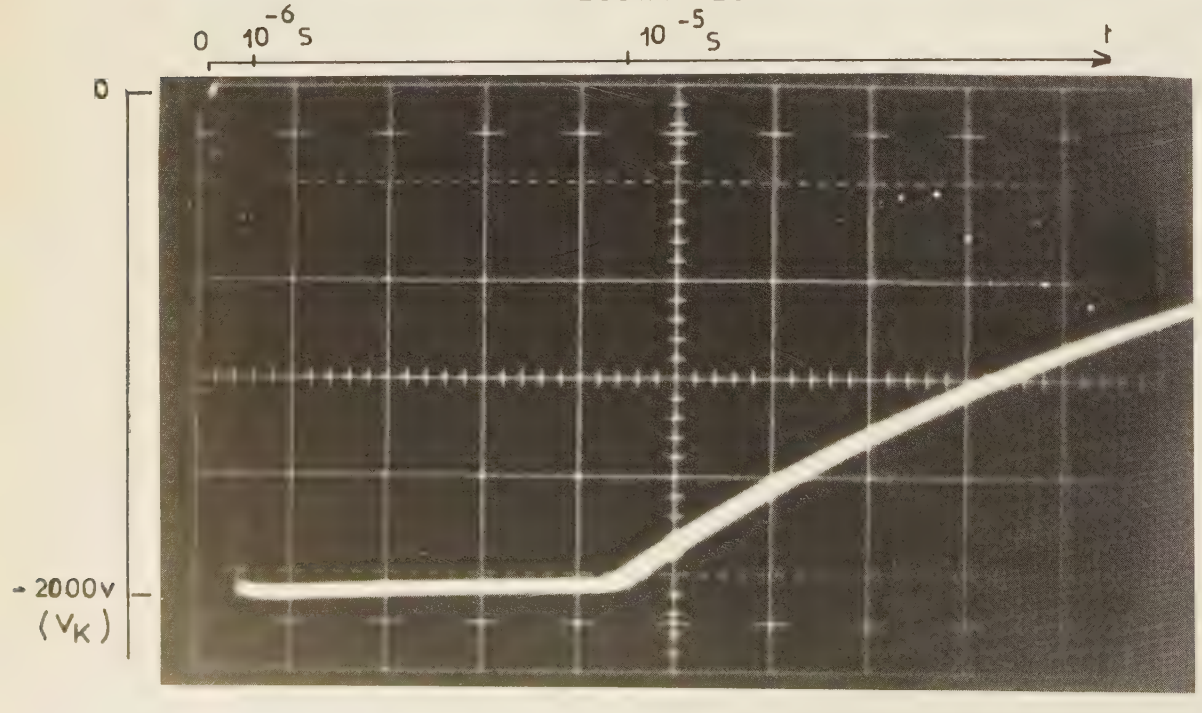
V_{HT} = haute tension variant de 0 à+5000v appliquée aux plaques

R_G = 1 MΩ ; R_{TH} = 290 KΩ ; C = 30 nF; R_K = 12,1 KΩ ;

$C_{K'}$ = capacité du condensateur de Kerr = 50 pF environ

V_K = impulsion négative haute tension appliquée à la cellule de Kerr.

FIGURE 10



CLICHE 4

durée $\begin{cases} \text{de } 0,5 \text{ à } 15.10^{-6} \text{S pour } 1.000 \text{ Volts d'amplitude.} \\ \text{de } 2,5 \text{ à } 15.10^{-6} \text{S pour } 5.000 \text{ Volts d'amplitude.} \end{cases}$

La fréquence de répétition des impulsions électriques est d'environ 30 cycles par seconde. Une fréquence plus élevée provoque la saturation de la double tétrode amplificatrice, par contre une fréquence trop faible ne permet pas une vision nette du signal.

L'observation à l'oscilloscope de V_k au delà d'une amplitude de - 700 Volts est réalisée grâce à une sonde attenuatrice haute tension constituée de deux condensateurs calibrés montés en série.

3.1.3. L'ensemble électronique de détection (figure 11).

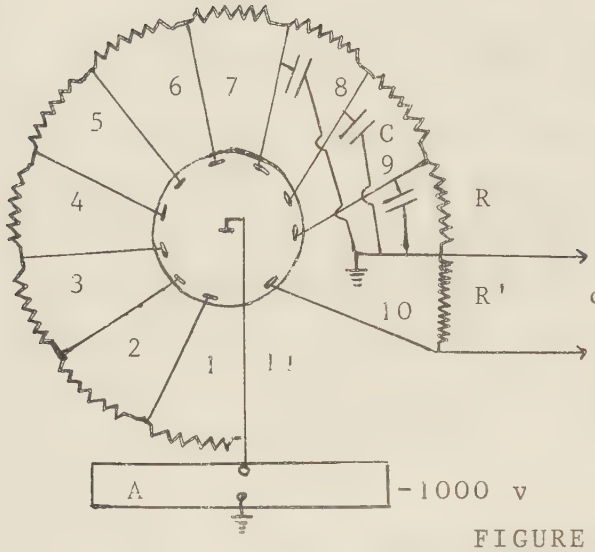
La mesure de l'intensité du flux lumineux atteignant la photocathode p est basée sur le même principe que dans l'appareillage précédent (paragraphe 1.1.3.).

En raison de la courte durée du phénomène provoqué par l'application de l'impulsion V_k, le montage du photomultiplicateur et la méthode d'observation du signal ont été modifiés.

Le photomultiplicateur utilisé est le même que précédemment. L'intensité du flux lumineux est en effet suffisamment intense pour conserver un rapport très acceptable entre le bruit de fond et le signal délivré pour la longueur d'onde λ = 6328 Å. L'alimentation est également la même. Les résistances branchées en parallèle entre les différentes dynodes ont la même valeur (470 KΩ).

Les trois dernières dynodes sont découplées par des capacités de 0,22 µF. La constance des tensions appliquée aux dynodes est ainsi assurée même en présence de signaux de forte intensité. La résistance de charge a une valeur beaucoup plus faible que dans le premier montage (15 KΩ au lieu de 1,5 MΩ) ; dans ces conditions le photomultiplicateur est suffisamment rapide pour suivre le signal pulsé.

La tension aux bornes de la résistance de charge est appliquée directement à un oscilloscope. Le signal est ainsi visualisé sur l'écran de l'oscilloscope à double voie (TECKTRONIX Type 545 B) en même temps que V_k (cliché 6). L'amplitude du signal est, dans nos expériences, de l'ordre de quelques millivolts.



R = 470 KΩ

R' = 15 KΩ

C = 0,22 µF

A = Alimentation continue stabilisée.
(CRC type ALS 349).

FIGURE 11

3.2. Mesure de la constante de KERR en champ électrique pulsé.

3.2.1. Principe des mesures.

Dans le paragraphe 1.2. nous avons montré que l'intensité de l'onde lumineuse émergeant du prisme de GLAZEBROOK G_2, pendant l'application du champ électrique est de la forme :

$$I_2 = a'^2 \sin^2 \frac{\phi}{2}$$

En répétant le raisonnement du paragraphe 1.2. on démontre que l'intensité du flux lumineux atteignant la photocathode est proportionnelle au carré de la constante de KERR B.

$$I = K \; B^2$$

K est une constante qui dépend de l'appareillage optique, du champ électrique appliqué et de la longueur de la cellule de KERR.

3.2.2. Mode opératoire des mesures.

Avec le même appareillage, il est possible de mesurer des constantes de KERR en champ électrique pulsé et en champ électrique statique. Dans le cas de mesures en champ électrique statique, il suffit de régler l'intensité du flux lumineux afin d'éviter la saturation du photomultiplicateur et de remplacer V_k par une tension continue.

Une première série d'expériences permet de mesurer l'amplitude des signaux observés à l'oscilloscope, la cellule étant remplie du composé à étudier noté x :

$$I_s^x = K\,(B^x_{E.K.S.})^2 \qquad \text{(E.K.S. = effet KERR statique).}$$

$$I_p^x = K\,(B^x_{E.K.P.})^2 \qquad \text{(E.K.P. = effet KERR pulsé).}$$

Une deuxième série d'expériences permet de mesurer l'amplitude des signaux obtenus dans les mêmes conditions (cellule et champ électrique identique), la cellule étant remplie d'un composé de référence noté r.

$$I_s^r = K\,(B^r_{E.K.S.})^2$$

$$I_p^r = K\,(B^r_{E.K.P.})^2$$

L'ensemble de ces mesures permet de déterminer :

- La constante de KERR en champ électrique pulsé par rapport à la constante de KERR en champ électrique statique.

$$B_{E.K.S.} = \left(\frac{I_s}{I_p}\right)^{1/2} B_{E.K.P.} \qquad \text{(pour x ou r).}$$

- La constante de KERR d'un composé par rapport à celle du composé de référence en champ électrique statique ou en champ électrique pulsé :

$$B^x_{E.K.S.} = \left(\frac{I^x_s}{I^r_s}\right)^{1/2} B^r_{E.K.S.} \quad \text{ou} \quad B^x_{E.K.P.} = \left(\frac{I^x_p}{I^r_p}\right)^{1/2} B^r_{E.K.P.}$$

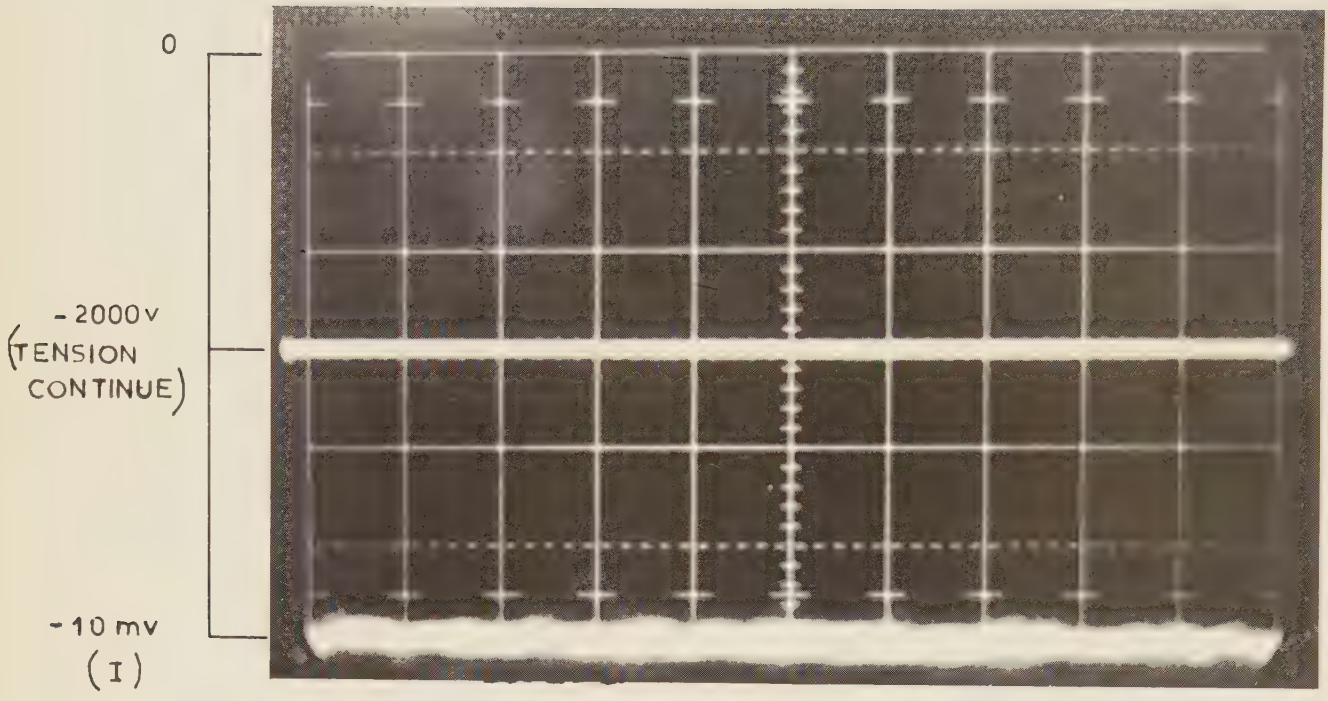
Ces valeurs sont toutes calculées par rapport à la constante de KERR du sulfure de carbone mesurée par CHAUMONT (3) en champ électrique statique. Cette valeur est rapportée à la longueur d'onde $\lambda = 6328$ Å utilisée dans ces expériences d'après la proportionnalité observée par SERVANT (5).

$$B_{(\lambda_1)} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} B_{(\lambda_2)}$$

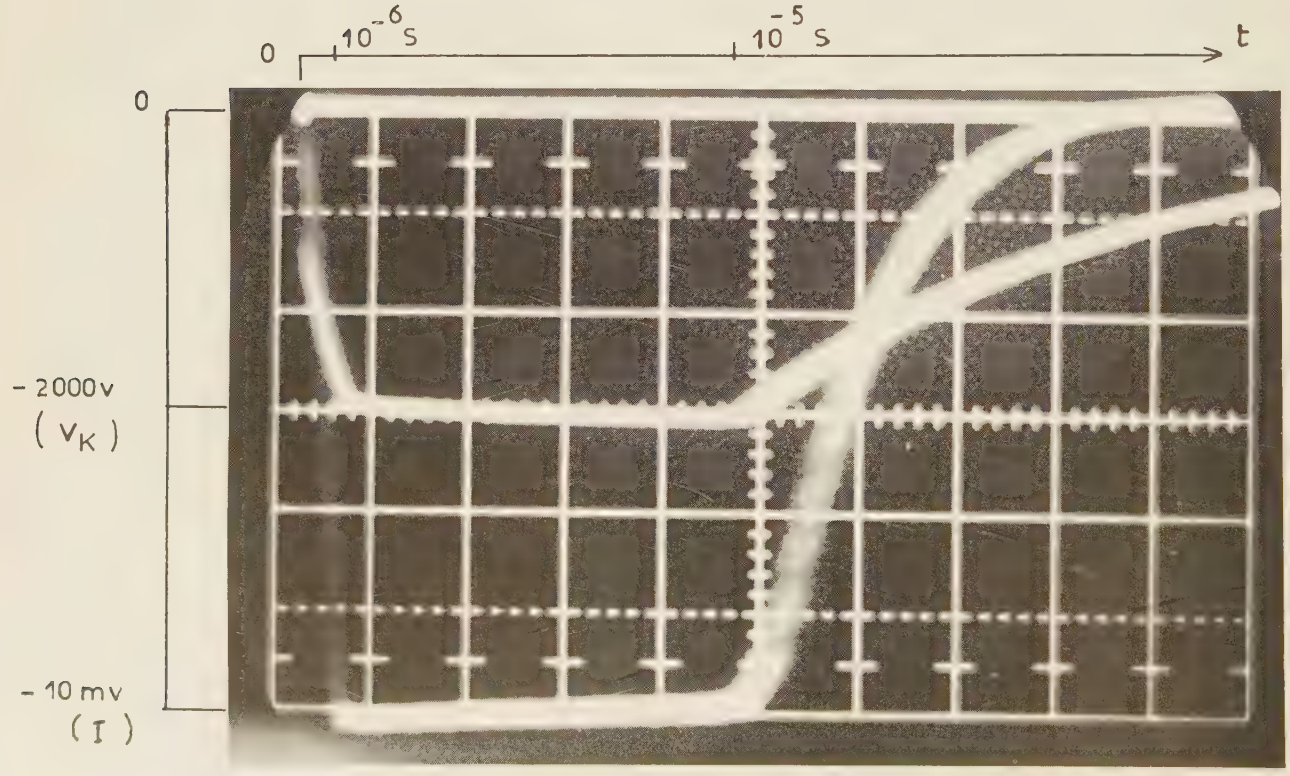
soit :

$B^r_{E.K.S.} = 302 \cdot 10^{-9}$ c.g.s. ($\lambda = 6328$ Å, T = 298°K et p = 1 atmosphère).

Les clichés 5 et 6 représentent respectivement les signaux observés sur l'écran de l'oscilloscope dans le cas du champ élec-



CLICHE 5



CLICHE 6

trique statique et dans le cas du champ électrique pulsé. Ces signaux correspondent au sulfure de carbone.

3.2.3. Précision des mesures.

L'évaluation de la précision obtenue sur les valeurs expérimentales a été faite en répétant un grand nombre de fois les mesures et en comparant les résultats obtenus.

Les erreurs relatives $\frac{\Delta B}{B}$ sont :

Pour $B_{(E.K.S.)}$

$\frac{\Delta B}{B} \simeq 10^{-2}$ si $B \simeq 302.10^{-9}$ c.g.s.(sulfure de carbone).

$\frac{\Delta B}{B} \simeq 2.10^{-2}$ si $B \simeq 37,1 .10^{-9}$ c.g.s. (benzène).

$\frac{\Delta B}{B} \simeq 6.10^{-2}$ si $B \simeq 8,2.10^{-9}$ c.g.s.(Tétrachlorure de carbone).

Pour $B_{(E.K.P.)}$

$\frac{\Delta B}{B} \simeq 10^{-2}$ si $B \simeq 302.10^{-9}$ c.g.s.

$\frac{\Delta B}{B} \simeq 3,10^{-2}$ si $B \simeq 37,1.10^{-9}$ c.g.s.

$\frac{\Delta B}{B} \simeq 12,10^{-2}$ si $B \simeq 8,210^{-9}$ c.g.s.

Ces incertitudes sont plus élevées que dans le premier appareil en raison de la faible amplitude du signal transmis par le photomultiplicateur, sa résistance de charge ayant dû être diminuée pour ne pas perturber la forme du signal. En outre, il faut tenir compte des incertitudes sur la détermination de l'amplitude de l'impulsion V_k.

4. Mesures de la densité d, de la concentration c, de l'indice de réfraction n et de la constante diélectrique relative ε_r d'un liquide ou d'une solution.

Les valeurs de ces différentes grandeurs sont nécessaires à la détermination des paramètres moléculaires qui interviennent dans notre étude (constante spécifique de KERR K_S, polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$, moment dipolaire μ).

4.1. Mesure d'une densité d et d'une concentration c.

Ces mesures sont réalisées à l'aide de fioles jaugées et d'une balance METTLER au vingtième de milligramme.

L'erreur relative sur la densité est $\frac{\Delta d}{d} \leqslant 10^{-3}$

L'erreur relative sur la concentration est $\frac{\Delta c}{c} \leqslant 10^{-3}$

L'erreur relative sur la concentration est plus importante après filtration de la solution : $\frac{\Delta C}{C} \simeq 10^{-2}$

4.2. Mesure de l'indice de réfraction n.

L'indice de refraction est mesuré à l'aide d'un refractomètre de PULFRICH (BELLINGHAM et STANLEY) pour la longueur d'onde $\lambda = 5460$ Å. L'erreur relative sur l'indice est $\frac{\Delta n}{n} \simeq 10^{-4}$.

4.3. Mesure de la constante dielectrique relative ε_r.

La constante dielectrique relative ε_r est mesurée à l'aide d'un pont de mesure couramment utilisé pour la détermination expérimentale des moments dipolaires (Dipolmètre type DM 01).

L'erreur relative sur la constante est $\frac{\Delta \varepsilon r}{\varepsilon_r} \leqslant 10^{-3}$.

CHAPITRE II - Difficultés présentées par l'application de la théorie classique de l'orientation dans le cas des fluides denses.

Dans ce chapitre,nous montrons que la théorie classique de l'orientation ne permet pas de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux quand on l'applique aux liquides ; nous recherchons alors les causes des desaccords observés en étudiant certains aspects du phénomène. En premier lieu nous examinons et critiquons les différents modèles microscopiques proposés par certains auteurs en remplacement du modèle de DEBYE utilisé dans la théorie classique de l'orientation. L'importance de ce modèle est capitale puisqu'il permet l'évaluation du champ électrique agissant sur la molécule au sein du liquide. En second lieu, nous discutons l'influence de la polarisabilité non linéaire, de l'électrostriction et de l'effet JOULE sur le phénomène de la birefringence électrique. Comme nous le montrons, ces phénomènes sont étroitement liés au phénomène de KERR. Enfin, une mise au point concernant les diverses autres théories du phénomène de KERR nous permet de comparer les mérites de ces différentes théories avec ceux de la théorie classique de l'orientation moléculaire.

1) La théorie classique de l'orientation et ses limites d'application.

Proposée en 1910 par LANGEVIN[6], complétée vers 1920 par BORN[7], GANS[8] et DEBYE[9], elle s'inspire des travaux de COTTON[10] concernant l'effet COTTON-MOUTON. Cette théorie consiste en une évaluation statistique de l'anisotropie optique, provoquée dans un milieu homogène par l'orientation des molécules soumises à un champ électrique.

Nous écrirons l'expression finale de la constante de KERR B_I obtenue et nous en discuterons la validité.(Le développement complet de la théorie est exposé dans le chapitre III).

$$B_I = \frac{3\pi\nu}{n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^2 (\theta_1 + \theta_2)$$

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT}\left[(\alpha_{11}-\alpha_{22})(a_{11}-a_{22})+(\alpha_{22}-\alpha_{33})(a_{22}-a_{33})+(\alpha_{33}-\alpha_{11})\right.$$

$$\left.(a_{33}-a_{11})\right] \text{ (terme d'anisotropie).}$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2}\left[(\alpha_{11}-\alpha_{22})(\mu_1^2-\mu_2^2)+(\alpha_{22}-\alpha_{33})(\mu_2^2-\mu_3^2)+(\alpha_{33}-\alpha_{11})(\mu_3^2-\mu_1^2)\right]\text{(terme dipolaire)}.$$

ν est le nombre de molécules par unité de volume.
λ est la longueur d'onde de la source lumineuse.
n est l'indice de réfraction du composé pour la longueur d'onde λ.
ε_r est la constante diélectrique relative du composé.
k est la constante de BOTZMANN.
T est la température absolue.

α_{ii} et a_{ii} sont respectivement les polarisabilités moléculaires optique et électrique selon l'axe principal i de la molécule ;
μ_i est la composante du moment dipolaire selon l'axe principal i.
Cette expression ne tient pas compte des intéractions moléculaires. En toute rigueur, elle n'est applicable qu'aux gaz ou aux composés en solution diluée.

Dans le cas des composés en solution, on détermine expérimentalement la constante de KERR molaire K_M ou la constante de KERR spécifique K_S.

$$K_M = \frac{2\pi N}{9}(\theta_1 + \theta_2) \text{ et } K_S = \frac{K_M}{M}$$

N est le nombre d'AVOGADRO et M la masse molaire.

La valeur de K_M est déduite de la valeur expérimentale de B_I d'après la relation : $K_M = \frac{6M}{\lambda dn(n^2+2)^2(\varepsilon_r+2)^2} \cdot B_I$

Grâce à cette définition, K_M et K_S ne dépendent que de paramètres moléculaires. Il est donc possible de comparer directement les valeurs de K_M mesurées dans les gaz et dans les liquides; de plus, dans le cas des solutions, K_M et K_S sont directement proportionnelles aux concentrations (dans le cas de solutions faiblement concentrées et en négligeant les intéractions solvant-soluté).

L'extrapolation de la droite obtenue K_M = f (concentration) pour de faibles concentrations permet d'obtenir la valeur de la constante du composé pur supposé sans intéractions.

Les chercheurs, utilisant l'effet KERR pour étudier les structures conformationnelles, simplifient l'expression du terme d'anisotropie de la façon suivante :

En admettant l'identité entre α_{ii} et a_{ii} certains auteurs[11] écrivent :

$$\theta_1 = \frac{2\gamma^2}{45kT}$$

avec $$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{11}-\alpha_{22})^2+(\alpha_{22}-\alpha_{33})^2+(\alpha_{33}-\alpha_{11})^2\right]$$

D'autres auteurs[12] admettent la proportionnalité

$$\frac{a_{ii}}{\alpha_{ii}} = \frac{\varepsilon_r-1}{n^2-1}$$

ce qui conduit à :

$$\theta_1 = \left(\frac{\varepsilon_r-1}{n^2-1}\right) \quad \frac{2\gamma^2}{45kT}$$

Dans les deux cas, la constante de KERR des composés non polaires (θ_2=0) est directement proportionnelle à l'anisotropie optique moléculaire γ^2 que l'on peut déterminer par la mesure de l'intensité RAYLEIGH dépolarisée.

Nous allons, par trois méthodes différentes, montrer que les expressions de B, K_M et θ_1, rappelées ci-dessus, ne rendent pas compte des résultats expérimentaux.

- En comparant les valeurs de K_M obtenues sur les gaz avec celles mesurées sur les solutions.
- En comparant les valeurs de γ^2 déduites des mesures de B de composés non polaires avec celles déduites des mesures d'intensité diffusée RAYLEIGH dépolarisée (D.R.D.).
- En comparant les valeurs de B mesurées en effet KERR statique (E.K.S.) et celles mesurées en birefringence induite (B.I.).

1.1. Constantes molaires mesurées dans les gaz K_{M_G} et dans les solutions K_{M_S}.

Dans le tableau 1, nous avons porté les valeurs K_{M_S} mesurées par différents auteurs pour quelques composés organiques en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les mesures ont été effectuées à la longueur d'onde de la radiation verte du mercure (λ = 5460 Å); à pression normale (760 mm de mercure) ; et pour T = 293° K.

Les valeurs correspondantes K_{M_G} des mêmes composés à l'état gazeux sont également mentionnées.

Les valeurs K_{M_G} sont déduites des mesures de $B' = \frac{B\lambda}{n}$ effectuées par STUART[13] sur les gaz, pour la même radiation, à pression normale, mais à des températures différentes T_G.

D'après les expressions théoriques précédentes de B et de K_M : à la température T_G, $K_{M_G} = B'(\frac{3}{n^2+2})^2(\frac{3}{\varepsilon_r+2})^2 \quad \frac{2M\ n^2}{27 d_{T_G}}$

d_{T_G} étant la densité du gaz à la température T_G et sous pression normale. En admettant l'approximation $\varepsilon_r \simeq n^2 \simeq 1$ (justifiée pour les gaz), il vient : $K_{M_G} = B' \cdot \frac{2M}{27 d_{T_G}}$ à T_G

Dans le cas des composés non polaires, la conversion de K_{M_G} en fonction de la température est plus difficile car il faut connaitre les contributions respectives de θ_1 et de θ_2. Pour effectuer le calcul nous avons admis la relation $\theta_1 = \frac{2\gamma^2}{45kT}$, la valeur de γ^2 est celle mesurée par BOTHOREL[14] et ses collaborateurs en D.R.D. dans les mêmes conditions, on peut alors déduire successivement :

$$\theta_{1,T_G} = \frac{2\gamma^2}{45kT_G} \; ; \; \theta_{2,T_G} = B' \cdot \frac{2M}{27 d_{T_G}} - \theta_{1,T_G}$$

Puis

$$\theta_{1,293} = \frac{2\gamma^2}{45k.293} \; ; \; \theta_{2,293} = \theta_{2,T_G} \cdot \left(\frac{T_G}{293}\right)^2$$

et

$$K_{M_G} = \frac{2\pi N}{9} \left(\theta_{1,293} + \theta_{2,293}\right)$$

Dans le tableau 1 la valeur de K_{M_S} mesurée en solution est comparée à la valeur de K_{M_G} déduite par le calcul de la mesure de B'.

Les données nécessaires au calcul sont reproduites dans le tableau.

TABLEAU I

Constantes de KERR molaires (en u.e.s. c.g.s.)de quelques composés en solution dans le tétrachlorure de carbone et à l'état gazeux

(λ = 5460 Å, P = 760 mm de mercure, T = 293°K)

a - composés non polaires.

Composés	$B'.10^{15}$	T_G(°K)	$d_{T_G}.10^3$	M	$K_{M_G}10^{12}$	$K_{M_S}10^{12}$
Cyclohexane	0,60	400	2,58	84,16	1,97	0,99 (a)
Dioxanne	0,80	413	2,62	88,10	2,80	1,0 (a)
Benzène	5,56	386,6	2,70	78,11	15,7	7,2 (a)
Paradichlorobenzène	12,6	486	5,18	147,01	43,8	22 (b)
Sulfure de carbone	21,6	329,7	3,12	76,13	43,9	27 (c)

(a) LEFEVRE[12] (b) OTTERBEIN [15] (c) BRIEGLEB[16]

b - composés polaires.

Composés	$B'10^{15}$	T_G(K°)	$d_{T_G}10^3$	M	$\gamma^2 10^{48}$	$K_{M_G}10^{12}$	$K_{M_S}10^{12}$
Toluène	9	410,7	2,74	92,14	43,5	36	12,8 (a)
Chloroforme	- 7,7	362,5	3,40	119,50	7,76	- 32	-28,5 (a)
Métadichlorobenzène	18,1	480,5	3,73	147,01	101,1	116	64 (b)
Orthodichlorobenzène	56	486,5	3,69	147,01	101,1	427	234 (b)
Chlorobenzène	37,2	426,7	3,21	112,61	70	190	145 (a)
Nitrobenzène	146	508,5	2,95	123,11	201	1292	1073 (d)

(d) STUART[13]

Nous constatons que les valeurs de K_{M_S} sont systématiquement inférieures aux valeurs de K_{M_G} (dans les composés polaires, l'écart est plus irrégulier que dans les composés non polaires). L'écart moyen des onze composés mentionnés est de l'ordre de 50 à 60 pour cent. Cet écart est trop important pour pouvoir être interprété par les erreurs expérimentales ou par des phénomènes d'interactions moléculaires.

1.2. Désaccord des valeurs de γ^2 déduites des mesures d'effet KERR statique et des valeurs de γ^2 déduites des mesures de diffusion RAYLEIGH dépolarisée[14].

Dans le tableau suivant, les valeurs de $\frac{45kT\theta_1}{2}$ calculées à partir de nos mesures de constantes de KERR de composés non polaires, sont comparées aux valeurs expérimentales de γ^2 obtenues en D.R.D. dans les mêmes conditions.

TABLEAU 2

Anisotropie optique moléculaire (en u.e.s. c.g.s.) mesurée en D.R.D. et en E.K.S. (10^{-48} u.e.s. c.g.s. = 1 Å^6).

(λ = 5460 Å, p = 760 mm de mercure, T = 298°K).

Composés	$\gamma^2_{DRD}\ 10^{48}$	$\frac{45kT\theta_1}{2}\ 10^{48}$
Tétrachlorure de carbone	2,22	3,14
Cyclopentane	1,50	2,41
Cyclohexane	1,98	2,63
Cyclooctane	3,20	4,07
Isopropyl-cyclohexane	4,80	4,73
Dioxanne	2,80	2,44
n pentane	3,03	3,32
n hexane	4,20	4,16
n heptane	6,10	4,84
n octane	7,97	5,58
n nonane	10,3	6,68
n decane	12,8	8,11
n undecane	15,2	9,31
n dodecane	18,2	10,8
n tridecane	21,8	12,0
n tétradecane	24,8	13,8

Suite du Tableau 2

n pentadecane	28,3	15,0
n hexadecane	33,0	16,7
Benzène	30,5	12,5
Mesitylène	75,5	30,3
Sulfure de carbone	131	53,5
Benzène *	36	14,4
Mesitylène *	58,7	27,5
Paraxylène *	51,5	24,6
Paradichlorobenzène *	120	59,2
Paradibromobenzène *	173	79,9
Hexamethylbenzène *	85	44,1
Diphenyle *	208	96,9
Naphtalène *	195	99,7
Dibenzyle *	149	63,8
Phenantrène *	565	256
Anthracène *	954	414

(* : composé mesuré en solution dans le tétrachlorure de carbone).

Nous constatons un écart systématique entre ces deux séries de valeurs. Le terme mesuré en E.K.S. est 50 pour cent plus élevé que l'anisotropie mesurée en D.R.D. dans le cas du tétrachlorure de carbone. Cet écart diminue progressivement jusqu'à être pratiquement nul pour des anisotropies de l'ordre de 2 à 3 $\mathring{A}^6$ (cas du dioxanne).

Pour les anisotropies supérieures à 3 $\mathring{A}^6$ environ, l'écart est de signe contraire et il augmente progressivement en valeur absolue jusqu'à se stabiliser aux environs de la valeur relative $(\gamma^2_{DRD} - \frac{45kT\theta_1}{2}) / \gamma^2_{DRD} = + 0,6$ (cas du benzène).

Remarque : un graphique représentant ces variations relatives en fonction de l'anisotropie est présenté dans le chapitre IV, paragraphe 1.2.

Ces écarts systématiques ne peuvent être interprétés par les erreurs expérimentales (voir tableau 5 et commentaires). De plus, ces écarts sont fonction de la valeur même de γ^2.

1.3. Désaccord des valeurs de B mesurées en effet KERR statique et de celles mesurées en birefringence induite.

Dans le tableau 4 nous avons porté les valeurs relatives par rapport à celle du benzène $B_R = \frac{B}{B_{benzène}}$ des constantes de KERR de quatre composés organiques non polaires mesurés en B.I. et en E.K.S.

La technique de la birefringence induite permet de mesurer la birefringence provoquée par le champ électrique polarisé d'une onde LASER très intense.

Dans le cas des composés non polaires, la théorie classique montre que la constante mesurée en B.I. est la même que celle mesurée en E.K.S (à la dispersion près).

Si on admet l'hypothèse $\gamma^2 = \frac{45kT\theta_1}{2}$, la constante de KERR a pour expression :

$$B_I = \frac{3\pi\nu}{\lambda_1 n_1} \left(\frac{n_1^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{n_2^2+2}{3}\right)^2 \frac{2\gamma^2}{45kT} \quad \text{en B.I.}$$

n_1 est l'indice de réfraction correspondant à la longueur d'onde λ_1.

n_2 est l'indice de réfraction correspondant à la longueur d'onde du faisceau LASER inducteur (λ_2) et

$$B_I = \frac{3\pi\nu}{n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^2 \frac{2\gamma^2}{45kT} \quad \text{en E.K.S.}$$

Dans le tableau 3 nous avons porté les valeurs des termes

$$A = \frac{(n_1^2+2)^2 \ (n_2^2+2)^2}{\lambda_1 \qquad n_1} \quad \text{et} \quad A' = \frac{(n^2+2)^2 \ (\varepsilon_r+2)^2}{\lambda \qquad n}$$

correspondant aux quatre composés et nous avons calculé les valeurs relatives $A_R = \frac{A}{A_{benzène}}$ obtenues en B.I. et en E.K.S. Dans le tableau 4 nous avons comparé les constantes mesurées en B.I. et en E.K.S. en portant les valeurs de B_R mesurées en B.I. et les valeurs de B_R mesurées en E.K.S. affectées du facteur $\frac{A_R}{A'_R}$.

TABLEAU 3

Valeurs des paramètres A_R et A'_R (p = 760 mm, T = 293°K)

(u.e.s. c.g.s.)

Composés	n_2^2 $\lambda_2 = 10600 Å$	n_1 $\lambda_1 = 6328 Å$	n_1 $\lambda_1 = 5300 Å$	$A.10^{-6}$	n $\lambda = 5460 Å$	ε_r	$A'10^{-6}$	A_R	A'_R
Benzène	2,2223	1,4974	1,5066	3,3860 4,0706	1,5046	2,284	4,0617	1	1
Sulfure de carbone	2,5321	1,6207		4,2870	1,6354	2,641	5,2711	1,2660	1,2977
Mésitylène	2,2056	1,4949		3,3529	1,5015	2,279	4,0427	0,9901	0,9953
Tétrachlorure de carbone	2,1079		1,4629	3,7306	1,4619	2,238	3,8513	0,9164	0,9482

Les valeurs expérimentales concernant la BI sont celles mesurées par LALANNE et MARTIN[17], celles concernant l'E.K.S. ont été mesurées au laboratoire.

TABLEAU 4

Constantes de KERR relatives au benzène
mesurées en B.I. et en E.K.S.
(p = 760 mm, T = 293°K)
(λ_1 = 0.5300 µ ; λ_2 = 1.06 µ ; λ = 0,5460 µ)

Composés	B_R (B.I.)	$B_R \times \frac{A_R}{A'_R}$ (E.K.S.)
Benzène	1	1
Sulfure de carbone	6,6	7,95
Mesitylène	1,5	1,53
Tétrachlorure de carbone	0,065	0,214

Les valeurs mesurées en E.K.S. sont systématiquement plus élevées que celles mesurées en B.I.

La théorie classique de l'orientation ne permet pas d'expliquer cet écart particulièrement important dans le cas du tétrachlorure de carbone.

Nous venons d'illustrer l'insuffisance de la théorie classique. Cependant, il est nécessaire de montrer que les valeurs expérimentales précédemment citées ne peuvent être mises en doute.

Les nombreux résultats obtenus en D.R.D.[14] ne permettent pas de douter de la justesse des valeurs expérimentales. De plus, ces mesures sont effectuées avec une précision pouvant être évaluée à un pour cent dans les cas favorables et cinq pour cent dans les cas les plus défavorables.

La précision des mesures de BI est moins bonne en raison de la difficulté des mesures mais les résultats mentionnés

ci-dessus peuvent être acceptés avec une précision relative de vingt pour cent dans les cas défavorables. Ils ont été, dans la majeure partie des cas, confirmés par plusieurs expériences issues de montages très différents.

La précision de nos mesures de B en E.K.S. est toujours supérieure à cinq pour cent.

Dans le tableau 5 nous comparons nos valeurs expérimentales de B avec celles d'autres auteurs.

TABLEAU 5

Constantes de KERR mesurées en E.K.S. par différents auteurs sur quelques composés organiques ($B.10^9$ u.e.s. c.g.s.)

(λ = 5460 Å, p = 760 mm de mercure, T = 298°K)

Composés	nos mesures	(12) LE-FEVRE 1955	(18) HELLWARTH 1967	(19) CHAMPION 1970	(13) STUART 1939	(16) BRIEGLEB 1931	(20) TABLES 1930
Tétrachlorure de carbone	9,49	8,05	8,43	8,56			7,33
Cyclohexane	6,24				5,9I		6,36
n hexane	7,31			7,13	6,6		
n dodecane	11,9			13,8	11,5		
Benzène	43,0	42	41,4	42,6	40,3	40,6	38,9
Toluène	85	84				71	71,6
Sulfure de carbone	350	350	346	356	362		

En général on observe une concordance satisfaisante des résultats expérimentaux. Cet accord est d'autant meilleur que les résultats sont plus récents et que les constantes de KERR sont plus élevées.

Le cas le plus litigieux est celui du tétrachlorure de carbone. Il existe un écart de 25 % entre les deux valeurs extrêmes. Cependant, même cet écart (sans doute exagéré car la valeur $7,33.10^{-9}$ u.e.s. c.g.s., plus ancienne, est certainement trop faible), ne peut expliquer les écarts observés avec les valeurs de $\gamma^2_{D.R.D.}$ et la constante de KERR mesurée en B.I. (tableau 2 et tableau 4).

En conclusion, l'expression de la constante de KERR calculée à partir de la théorie classique de l'orientation, ne permet pas de rendre compte de certains résultats expérimentaux de l'effet KERR.

2. Limites des modèles microscopiques utilisés dans la théorie de l'orientation.

De nombreux auteurs ont tenté d'améliorer l'expression classique de la constante de KERR en modifiant le modèle microscopique utilisé dans l'évaluation statistique globale du phénomène de l'orientation moléculaire. Une modification du modèle microscopique utilisé, se répercute, comme nous le constaterons par la suite, dans l'évaluation du champ effectif interne et dans l'expression des relations de LORENTZ-LORENZ. Ces deux éléments sont, bien entendu, essentiels dans la théorie classique de l'orientation.

2.1. Le modèle classique de la sphère découpée dans le diélectrique.

Ce modèle fut proposé par DEBYE[9]. Le modèle et les calculs permettant d'aboutir à l'expression du champ effectif interne, aux relations de LORENTZ-LORENZ[21] et à celles de CLAUSIUS-MOSSOTTI[21] sont particulièrement bien décrits par BARRIOL[22].

Afin d'étudier le comportement d'un système de molécules soumises à l'action d'un champ électrique $\vec{E}_o$ à l'aide d'un traitement statistique, il est nécessaire de connaître la valeur réelle du champ électrique au niveau de la molécule ($\vec{E}$).

Du fait de la polarisation du système, ce champ ne peut être identique à celui existant en l'absence de matière ($\vec{E}_o$). On évalue $\vec{E}$ en fonction de $\vec{E}_o$ et de la permittivité relative ε_r. Le composé de constante diélectrique ε se trouve placé entre les plateaux d'un condensateur soumis à une différence de potentiel v. (Le raisonnement qui suit est général, nous avons choisi de re-

présenter un condensateur par suite de l'analogie avec les conditions expérimentales de l'E.K.S.).

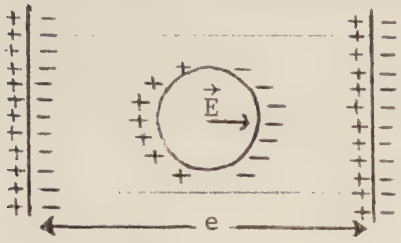


Figure 12

Evaluons le champ agissant sur la molécule située en M, assez loin des plateaux du condensateur : découpons une sphère de centre M, petite à l'échelle de l'ensemble, mais renfermant un grand nombre de molécules réparties isotropiquement. Découpons également, entre les plateaux du condensateur, un cylindre renfermant la sphère et dont les dimensions sont suffisamment grandes pour que l'on puisse négliger l'influence du reste du diélectrique (figure 12).

D'après le théorème de superposition des états d'équilibre, le champ $\vec{E}$ en M sera la somme des trois champs suivants :

$$\vec{E} = \vec{E}_o + \vec{E}_1 + \vec{E}_2$$

$\vec{E}_o$ ($= \frac{V}{e}$ pour le condensateur plan) est le champ régnant en l'absence du diélectrique.

$\vec{E}_1$ est le champ dû au cylindre diélectrique polarisé.

$\vec{E}_2$ est le champ dû aux autres molécules de la sphère.

On montre qu'il y a compensation entre les actions des diverses molécules réparties uniformément, et que de ce fait, $E_2 = 0$. En effet, le dipôle de moment (μ,o,o) situé à une distance r (x,y, z) de M produit en M (figure 13) un champ électrique $\vec{e} = - \vec{grad} v = - \vec{grad} (\frac{\vec{\mu r}}{r^3})$ dont les composantes sont :

$$e_x = \mu(\frac{3x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3}) \quad e_y = \frac{3\mu xy}{r^5} \text{ et } e_z = \frac{3\mu xz}{r^5}$$

La moyenne effectuée pour des molécules distribuées d'une manière uniforme sur une sphère de rayon r conduit aux valeurs moyennes

$$\overline{e}_x = \overline{e}_y = \overline{e}_z = o$$

Le champ $\vec{E}_1$ peut être attribué aux charges de polarisation qui s'accumulent à la surface extérieure de la sphère. On peut en effet, négliger les charges de polarisation des bords extérieurs du cylindre à cause de leur éloignement. Ces charges de polarisation équivalent à une distribution superficielle de charge σ à la surface de la sphère (figure 13).

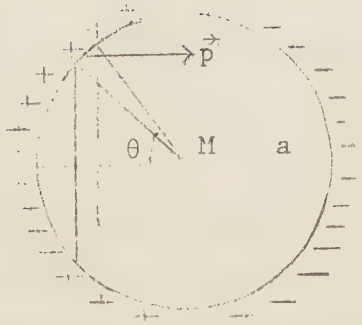


Figure 13

$\vec{p}$ étant le vecteur polarisation par unité de volume, par définition $\vec{p} = (\varepsilon-\varepsilon_o)\vec{E}_o$

et $\sigma = |\vec{p}|\cos\theta$

Le champ créé en M est donc :

$$\int_S d E_1 = \int_S \frac{P dS \cos\theta}{4\pi \varepsilon_o a^2} \quad \text{(en M.K.S.A.)}$$

Et l'intégration sur toute la sphère donne :

$$\vec{E}_1 = \frac{\vec{p}}{3\varepsilon_o} = \frac{(\varepsilon-\varepsilon_o)}{3\varepsilon_o}\vec{E}_o \quad \text{(même sens et direction que } \vec{E}_o)$$

Ainsi, le champ effectif au niveau de M vaut, suivant LORENTZ :

$$\vec{E} = \vec{E}_o + \vec{E}_1$$

Soit : $\vec{E} = (\frac{\varepsilon_r+2}{3})\vec{E}_o$

Les relations de LORENTZ-LORENZ s'établissent alors comme suit, dans le cas d'un champ électrique de fréquence optique et avec $\varepsilon_r = n^2$:

Le vecteur polarisation par unité de volume, s'exprime par :

$$\vec{p} = \frac{1}{4\pi}(n^2-1)\vec{E}_o \quad \text{(en u.e.s. c.g.s. } \varepsilon_o = \frac{1}{4\pi} = n_o^2\text{)}.$$

Il peut également s'exprimer en fonction de la polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ par :

$$\vec{p} = \nu\bar{\alpha}\vec{E} = \nu\bar{\alpha}(\frac{n^2+2}{3})\vec{E}_o$$

On en déduit la relation classique :

$$\frac{n^2+2}{n^2-2} = \frac{4\pi\nu\bar{\alpha}}{3}$$

Notons que ce modèle est souvent qualifié, à tort, de modèle de la cavité sphérique. En effet, la sphère découpée est en réalité remplie de molécules. Cependant, dans l'hypothèse d'une répartition isotrope, le rôle de ces molécules est nul, ce qui revient à considérer une sphère vide.

VAN VLECK[23] a perfectionné ce modèle en calculant la valeur de $\vec{E}_1$, lorsque les intéractions électrostatiques des dipôles induits dans les molécules de la sphère, modifient la répartition isotrope de celles-ci. La correction ainsi apportée à la relation

de LORENTZ-LORENZ est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales et ne semble présenter guère d'intérêt. En toute rigueur ce modèle est valable essentiellement pour des composés non polaires à condition de négliger les corrélations angulaires (chapitre III, paragraphe 3.2.). Le champ $\vec{E}_1$ ne peut être négligé dans le cas de molécules fortement polaires comme l'a montré ONSAGER.

2.2. Le modèle de la cavité sphérique moléculaire de ONSAGER[24]

Pour calculer $\vec{E}_1$ dans le cas de molécules possédant des moments dipolaires permanents importants, ONSAGER a proposé le modèle suivant :

Le dipôle moléculaire $\vec{m}$ en M est placé dans une cavité sphérique vide de rayon a dont le volume est celui rapporté à une molécule, ce qui entraîne $\frac{4\pi}{3} \nu a^3 = 1$ (volume unité).

Le calcul du champ de réaction $\vec{E}_1$ du moment $\vec{m}$ situé au centre de la cavité sphérique entourée d'un diélectrique est alors un simple problème d'électrostatique :

$$\vec{E}_1 = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{a^3(2\varepsilon_r + 1)} \vec{m} \quad (\vec{E}_o \text{ et } \vec{E}_1 \text{ ont même sens et même direction}).$$

De plus, la cavité induit une perturbation dans la répartition de $\vec{E}_o$ et le calcul de $\vec{E}_2$ agissant en M est ramené au problème du champ dans une sphère creusée dans une substance (ε_r) soumise à l'action d'un champ uniforme $\vec{E}_o$.

$$\vec{E}_o + \vec{E}_2 = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \vec{E}_o \quad (\vec{E}_o + \vec{E}_2 \text{ et } \vec{E}_o \text{ ont même sens et même direction})$$

Le champ effectif en M est alors :

$$\vec{E} = \vec{E}_o + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \vec{E}_o + \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{(2\varepsilon_r + 1)} \frac{\vec{m}}{a^3}$$

Cette expression est cohérente avec celle du paragraphe précédent car, dans le cas de molécules non polaires,

$$\vec{m} = \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{4\pi\nu}\right) \vec{E}_o \quad \text{et} \quad a^3 = \frac{3}{4\pi\nu}$$

on retrouve alors la valeur $\vec{E} = \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) \vec{E}_o$

En 1968, HANUS[25] utilise ce modèle pour interpréter l'orientation de cristaux liquides soumis à un fort champ optique (B.I.). Il en déduit notamment une expression de la constante de KERR en fonction de $(T - T_i)^{-1}$ où T_i est la température limite à laquelle le liquide présente une phase isotrope. Ces travaux sont d'un intérêt limité car ils demeurent très qualitatifs.

2.3. Le modèle de la sphère diélectrique dans un champ uniforme.

Figure 14

Certains auteurs évaluent le champ effectif $\vec{E}$ comme étant celui régnant au centre d'une sphère diélectrique soumise au champ $\vec{E}_o$ (figure 14). Le calcul est semblable à celui du paragraphe 2.1. à condition de changer le sens de $\vec{E}_2$. On obtient alors $\vec{E} = \frac{3}{\varepsilon_r + 2} \cdot \vec{E}_o$

Cette expression du champ E est utilisée par KIELICH[26] et BUCKINGHAM[27] qui se réfèrent à des travaux de STRATTON[28] en électromagnétisme.

Cette expression du champ effectif suppose que le vecteur polarisation dans la sphère vaut $\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_o)\vec{E}$ et non $\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_o)\vec{E}_o$ comme dans le modèle que nous décrivons dans le paragraphe 2.1. L'expression des relations de LORENTZ-LORENZ calculée avec ce modèle est identique à celle du modèle classique. L'expression de la constante de KERR calculée avec ce modèle par KIELICH et BUCKINGHAM est aussi identique à l'expression classique. Cependant comme nous le montrons dans le chapitre III (paragraphe 1.1. et annexe 4) leur raisonnement est différent du notre.

2.4. Le modèle de la cavité moléculaire ellipsoïdale

Ce modèle proposé par ROSS et SACH[21] a été ensuite complété par SCHOLTE et ONSAGER[21] qui ont tenu compte du champ de réaction du dipole moléculaire.

Ce modèle consiste à considérer la molécule soumise au champ comme anisotrope. De ce fait, on admettra que la molécule constitue à l'intérieur du diélectrique une cavité ellipsoïdale vide (figure 15).

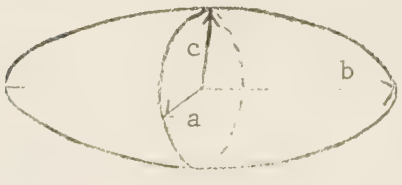


Figure 15

Le raisonnement permettant d'évaluer $\vec{E}$ est semblable à celui décrit dans le modèle sphérique d'ONSAGER en 2.2. Un facteur structural A, dépendant de la forme de l'éllipsoïde intervient dans le calcul.

Dans une direction i, il vaut :

$$A_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(t^2+s)\left[(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)\right]^{1/2}}$$

avec t = a, b ou c, si i = x, y ou z. a, b et c sont les demi-axes de l'éllipsoïde.

L'expression finale de la composante selon l'axe i du champ effectif est :

$$E_i = (E_o + E_2)_i + E_{1i}$$

$$E_i = \frac{\varepsilon_r \, E_{oi}}{\varepsilon_r + \overline{1-\varepsilon_r} A_i} + \frac{3 A_i (1-A_i)(\varepsilon_r - 1)}{abc\,(\varepsilon_r + \overline{1-\varepsilon_r}\, A_i)} \cdot m_i$$

$\overline{1-\varepsilon_r}$ représente la moyenne de $1-\varepsilon_r$ calculée pour toutes les directions ; m_i est le moment total de la molécule, c'est-à-dire la somme du moment permanent et du moment induit.

$$m_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j$$

On constate que dans le cas d'une sphère, en remplaçant abc par a^3 et $\overline{1-\varepsilon_r}$ par $1-\varepsilon_r$, et en calculant le facteur structural, on obtient : $A_x = A_y = A_z = \frac{1}{3}$. On retrouve alors les résultats du modèle sphérique d'ONSAGER.

Ce modèle, sans avoir le mérite d'une grande simplicité, comme le modèle classique, ne présente aucune amélioration valable quand on l'applique aux calculs de la birefringence électrique.

En 1954, KLAGES[29] modifie l'expression théorique de la constante de KERR à l'aide de ce modèle dans le cas de composés non polaires.

L'expression de la constante de KERR qu'il propose est la suivante :

$$B = \frac{\pi \nu}{27 \lambda n} X \theta'_1$$

X est un facteur structural valant :

$$X = \frac{81 n^4}{(y_1 y_2 y_3)^2} \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 + 2n^4} \left[\frac{(n_m^2 - n^2)(n_m^2 + 2)}{(n_m^2 - 1)(n_m^2 + 2 n^2)}\right]^3$$

avec $y_i = 1 + \frac{\alpha_i - \overline{\alpha}}{\overline{\alpha}} \cdot \frac{n^2 - 1}{n_m^2 - 1} \cdot \frac{3 n_m^2}{2 n^2 + n_m^2}$ (α_i est la polarisabilité optique moléculaire principale).

l'indice n_m étant défini par la relation :

$\bar{\alpha} = a\ b\ c\ \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2}$, le terme d'anisotropie θ_1' prend la forme :

$$\theta_1' = \frac{1}{45kT}\left[(\alpha_1-\alpha_2)^2\ y_3^2 + (\alpha_2-\alpha_3)^2\ y_1^2 + (\alpha_3-\alpha_1)^2\ y_2^2\right]$$

Sans discuter le raisonnement théorique de KLAGES, nous allons critiquer les résultats qu'il a obtenus.

Dans le cas des composés étudiés, cet auteur compare les valeurs des constantes de KERR molaires, calculées d'après le modèle classique (K_{ML}) et d'après son expression(K_M), à celles obtenues sur les gaz (K_{MG}).

Il utilise pour ce faire les valeurs expérimentales de STUART sur les liquides.

Le tableau suivant permet de comparer les rapports obtenus dans le cas de quelques composés.

TABLEAU 6

Rapports des constantes molaires des liquides et des gaz d'après l'expression classique $\frac{K_{ML}}{K_{MG}}$ et d'après l'expression de KLAGES $\frac{K_M}{K_{MG}}$

Composés	$\frac{K_{ML}}{K_{MG}}$	$\frac{K_M}{K_{MG}}$
Cyclohexane	0,50	19,3
Octane normal	0,21	2,17
Benzène	0,31	2,1
Sulfure de carbone	0,51	1,55
Paraxylène	0,45	1,34

Ces calculs,nécessitant la connaissance préalable d'un grand nombre de paramètres moléculaires plus ou moins bien définis, n'apportent pas d'amélioration notable.

. En 1957, NARAYANA RAO[30] utilise le modèle ellipsoïdal dans le calcul de la constante de KERR de composés polaires. L'expression qu'il propose est la suivante :

$$B = \frac{3\pi\nu}{n\lambda}\,\frac{1}{C}\,(\theta'_1 + \theta'_2) = B_1 + B_2$$

où le facteur structural C vaut :

$$C = 1 - \frac{4\pi\nu}{3}\sum_{i=1}^{3} a_i \cdot \frac{A_i + 3A_i(1-A_i)\alpha_i/abc}{(n^2 + \overline{1-n^2}A_i)^2(1-f_{io}\alpha_i)^2}$$

$$\text{avec } f_{io} = \frac{3A_i(1-A_i)(n^2-1)}{abc\,(n^2+\overline{1-n^2}Ai)}$$

Les termes d'anisotropie θ'_1 et dipolaire θ'_2 sont identiques à ceux de l'expression classique, à condition de remplacer α_i, a_i et μ_i par :

$$\alpha'_i = \frac{n^2\,\alpha_i}{(1-f_{io}\,\alpha_i)(n^2+\overline{1-n^2}A_i)} \qquad a'_i = \frac{\varepsilon_r^2\,a_i}{(1-f_i\,a_i)^2(\varepsilon_r+\overline{1-\varepsilon_r}\,A_i)^2}$$

$$\text{et } \mu'_i = \frac{\varepsilon_r\,\mu_i}{(1-f_i a_i)^2(\varepsilon_r+\overline{1-\varepsilon_r}A_i)}$$

f_i est identique à f_{io} en substituant ε_r à n^2.

Dans le tableau suivant sont comparées les valeurs des constantes de KERR calculées par NARAYANA RAO (B_1 et B_2) et les valeurs expérimentales de certains auteurs B.

TABLEAU

Constantes de KERR calculées et expérimentées en u.e.s. c.g.s. d'après NARAYANA RAO (T = 296°K p = 760 mm)

Composés	λ (Å)	$B_1 10^7$	$B_2 10^7$	$(B_1+B_2) 10^7$	$B_{exp} 10^7$
Chloroforme	5800	-0,09	- 3,24	- 3,33	- 3,4 (a)
Acetone	5893	-0,07	19,65	19,6	16,3 (b)
Chlorobenzène	5800	-0,40	9,14	8,7	9,8 (a)
Bromobenzène	5600	-0,35	10,15	9,8	9,9 (a)
Toluène	5460	0,46	0,25	0,71	0,71 (c)
Nitrobenzène	5800	-2,8	125,7	123	256 (a)

(a) Mc COMB[31] (b) LEFEVRE[12] (c) BRIEGLEB.[16]

Au premier abord les résultats semblent très intéressants car l'accord est très satisfaisant malgré la complexité habituelle à ce genre de modèle.

Cependant, il n'est pas admissible d'obtenir des valeurs négatives de B_1, ce qui semble condamner ce modèle.

. En 1963 ORTTUNG et MEYERS[32] ont utilisé ce modèle dans le calcul de la constante de KERR de solutions aqueuses d'acides aminées.

En comparant l'expression théorique qu'ils obtiennent pour B avec les valeurs qu'ils mesurent, les auteurs ont tenté d'évaluer l'anisotropie optique de quelques composés.

Ils remarquent que le modèle de SCHOLTE-ONSAGER ne donne pas un résultat satisfaisant en ce qui concerne "l'effet de forme" de l'anisotropie optique dans le cas, pourtant le plus favorable, de la glycine.

. En 1967, KUBALL et GÖB[33] proposent également une expression de la constante de KERR basée sur le même modèle. Les auteurs

n'effectuent pas de calcul complet de la constante et se contentent d'en déduire certains paramètres structuraux par comparaison avec des valeurs expérimentales.

2.5. Signalons enfin la théorie proposée par MAZUR et POSTMA[34] en 1959. Le modèle utilisé est le modèle classique avec quelques variantes.

Les relations de LORENTZ-LORENZ sont modifiées en tenant compte de la dépendance du champ effectif avec la densité. De plus, ils tiennent compte de la correlation entre les positions et les orientations des diverses molécules. Nous ne mentionnerons pas l'expression finale obtenue pour deux raisons :

Dans les cas simples de molécules sphériques, les résultats sont pratiquement les mêmes qu'avec la théorie classique. De plus dans la théorie que nous développons par la suite, nous retrouvons avec plus de précisions et de détails, l'expression théorique de certains termes d'intéraction.

En conclusion, le modèle classique de la sphère microscopique reste malgré sa grande simplicité, le seul modèle utilisable de façon commode dans la théorie de l'orientation moléculaire.

3) Influence de l'hyperpolarisabilité, de l'électrostriction et de l'effet JOULE en effet KERR statique.

3.1. Hyperpolarisabilité

Dans l'expression de la constante de KERR B_I le tenseur de polarisabilité optique moléculaire est un opérateur linéaire car il représente le facteur de proportionnalité entre le moment moléculaire induit $\vec{m}'$ et le champ électrique inducteur $\vec{E}'$ (champ de l'onde lumineuse analysée) : $\vec{m}' = \alpha \vec{E}'$

Cependant, en effet KERR, la présence du champ $\vec{E}_o$ d'intensité relativement importante par rapport à celle de $\vec{E}'$ modifie le phénomène. On admet en général que ce champ a pour effet de perturber la densité électronique moléculaire et de ce fait la polarisabilité optique moléculaire dépend du champ $\vec{E}_o$, et α n'est plus linéaire par rapport à $\vec{E}'$.

C'est VOIGT[35] qui mentionna la première fois en 1900, le rôle de ce phénomène en effet KERR. Il a calculé la valeur théorique du rapport des retards absolus dans le cas d'atomes ou de molécules à symétrie sphérique. Le raisonnement de VOIGT, basé sur des considérations de mécanique classique peut être résumé comme suit. Il suppose que les électrons obéissent a des forces quasi élastiques dues au champ intramoléculaire, isotrope en l'absence de champ extérieur. L'application d'un champ électrique extérieur a pour conséquence de modifier la période de vibration des électrons d'une quantité variable suivant la direction de la vibration. VOIGT trouve ainsi que la modification de l'indice est trois fois plus grande pour les vibrations parallèles au champ que pour les vibrations perpendiculaires et que le rapport des retards absolus est positif. Ainsi :

$$\rho = \frac{n_{//} - n_o}{n_{\perp} - n_o} = 3$$

$n_{//}$ et $n_{\perp}$ sont les indices de réfraction en présence du champ E_o.
n_o est l'indice de réfraction en l'absence de champ.

Cette théorie a été ensuite généralisée par ENDERLE[36] en supposant le champ intramoléculaire anisotrope avant l'application du champ électrique. Dans cette généralisation, le rapport des retards absolus peut prendre n'importe quelle valeur sauf dans le cas où la période de vibration est très supérieure à la période propre des électrons ; dans ce dernier cas, le rapport est celui calculé par VOIGT : + 3.

Le nom d'hyperpolarisabilité fut introduit par BUCKINGHAM et POPLE[37] en 1955 pour désigner le phénomène. Les travaux de BUCKINGHAM [27 et 37] et ceux de KIELICH[26] concernant la contribution de l'hyperpolarisabilité dans l'expression théorique de la constante de KERR confirmèrent par la suite les résultats de VOIGT et de ENDERLE. Dans le paragraphe 2 du chapitre III, nous détaillons le raisonnement théorique permettant d'évaluer les termes d'hyperpolarisabilité de la constante de KERR.

Dans les chapitres IV (paragraphe 2 .) et V (paragraphe 1) nous montrerons que l'existence des phénomènes d'hyperpolarisabilité permet de rendre compte d'une partie de l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de la constante de KERR dans le cas de composés très faiblement anisotropes. Par contre, dans le cas de composés dont l'anisotropie est relativement élevée, la contribution de l'hyperpolarisabilité est négligeable. Les phénomènes d'hyperpolarisabilité ne permettent donc pas, comme nous le constaterons, d'expliquer les limites d'application de l'expression classique de la constante de KERR (B_I).

3.2. Electrostriction et effet JOULE

3.2.1. La valeur du rapport des retards absolus.

Comme nous le démontrons dans l'annexe 13, la théorie de l'orientation moléculaire, développée dans le paragraphe 1 du chapitre V, conduit à la valeur $\rho = -2$ pour le rapport des retards absolus (en ne tenant compte que de la variation d'indice due aux phénomènes de polarisabilité linéaire). Or, les premières mesures de retards absolus (AECKERLEIN [38], en 1906 - MAC COMB [39] en 1915 et HIMSTEDT[40] en 1915) semblaient contredire ce résultat, et de ce fait la théorie de l'orientation.

En effet, AECKERLEIN observe un rapport variant de - 1 à - 2 pour le nitrobenzène et le nitrotoluène ; MAC COMB trouve -1,88 pour le nitrobenzène, HIMSTEDT trouve - 4 pour le sulfure de carbone.

En fait ces résultats ne contredisent pas la théorie de l'orientation car les valeurs de ρ mesurées sont différentes théoriquement de la valeur calculée $\rho = -2$. La valeur calculée ne tient pas compte en effet, des phénomènes d'hyperpolarisabilité et surtout des phénomènes d'électrostriction et d'effet JOULE. Dans le paragraphe précédent nous avons constaté que le rapport ρ était

différent de - 2 quand l'on tient compte de l'hyperpolarisabilité. Cependant, l'hyperpolarisabilité étant négligeable dans les composés à forte anisotropie, il faut chercher l'explication de la valeur expérimentale de ρ essentiellement dans le rôle de l'électrostriction (et de l'effet JOULE).

Selon les calculs de l'annexe 13, $\rho = \frac{n_{//} - n_o}{n_\perp - n_o} = -2$ implique que $n_o = n$ (n est l'indice de réfraction moyen en présence du champ $\vec{E}_o$.

Or, d'après les relations de LORENTZ-LORENZ, $n_o = n$ entraîne l'égalité.

$$\frac{\bar{\alpha}_o}{V_o} = \frac{\bar{\alpha}}{V}$$

$\bar{\alpha}_o$, V_o et $\bar{\alpha}$, V sont la polarisabilité optique moléculaire moyenne et le volume respectivement en l'absence de champ et en présence du champ $\vec{E}_o$.

En négligeant l'hyperpolarisabilité, $\bar{\alpha}_o = \bar{\alpha}$, car la polarisabilité ne dépend pas du champ et en conséquence : $V_o = V$

Cette égalité n'est précisément pas vérifiée en raison de l'électrostriction qui se manifeste expérimentalement par une diminution de volume. Cette diminution de volume a pour conséquence d'augmenter d'une quantité Δn_e les indices $n_{//}$ et $n_\perp$. PAUTHENIER[41] signale également que l'effet JOULE produit une diminution Δn_j des indices $n_{//}$ et $n_\perp$.

Les premières valeurs de ρ mesurées semblaient donc incohérentes car la valeur calculée ne représentait pas en réalité le rapport des retards absolus. Comme le temps d'application du champ électrique n'était pas assez court pour éliminer Δn_e et Δn_j, à la valeur $\rho = -2$ s'ajoutait une quantité variant avec la proportion d'électrostriction ou d'effet JOULE qui avait le temps d'apparaître.

3.2.2. <u>L'influence de l'électrostriction et de l'effet JOULE dans l'expression de la constante de KERR</u> :

PAUTHENIER[41] a mis expérimentalement en évidence le caractère isotrope de l'électrostriction dans le cas du sulfure de carbone. Il a également montré sur plusieurs composés que l'électrostriction n'apparaissait qu'au bout de quelques microsecondes. Il a de plus confirmé ce fait théoriquement en constatant que la diminution de volume est liée à la vitesse du son dans le composé étudié. Les formules établies par SHEN[42] confirment que l'effet de l'élec-

striction est négligeable pour des temps inférieurs à la microseconde. Dans le cas de la polarisation non linéaire P_{NL} provoquée par le champ électrique intense d'un faisceau LASER, le rapport de la contribution due à l'électrostriction $p_{NL}^{\Delta\rho}$ à celle due à la variation de polarisabilité $p_{NL}^{\Delta\alpha}$ est d'après SHEN (voir annexe 1),

$$\frac{p_{NL}^{\Delta\rho}}{p_{NL}^{\Delta\alpha}} = \frac{v^2\ \delta^2}{r_o^2} \cdot \frac{n_{2,\rho}}{n_{2,\alpha}}$$

v est la vitesse du son dans la substance.

δ est la durée de la pulsation électrique.

r_o est le rayon du faisceau LASER

$n_{2,\alpha}$ est la contribution de $\Delta\alpha$ à l'indice de réfraction.

$n_{2,\rho}$ est la contribution de $\Delta\rho$ à l'indice de réfraction.

$$n_{2,\rho} = \frac{\gamma^2\beta}{8\pi n}$$

$\gamma = \rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}$, et β est le coefficient de compressibilité isotherme.

Dans le cas du sulfure de carbone,

$v = 1{,}161\ 10^5$ cm/s ; $\gamma \simeq 2{,}2$; $\beta = 0{,}92.10^{-10}$ u.e.s. c.g.s ; $n \simeq 1{,}64$

en prenant $r_o = 0{,}3$ cm et $\delta = 1\mu$ s

on obtient : $\frac{p_{NL}^{\Delta\rho}}{p_{NL}^{\Delta\alpha}} \simeq 0{,}1$

La contribution est de l'ordre du dixième et la contribution de l'électrostriction au phénomène total (polarisabilité linéaire comprise) est certainement beaucoup plus faible.

Sur le plan théorique, de nombreux auteurs ont cherché à formuler le phénomène de l'électrostriction.

AECKERLEIN[38] en 1906, HIMSTEDT[40] en 1915, BRUHAT et PAUTHENIER[41] en 1925, FALKENHAGEN[43] et JACOB[43] à partir de 1955, SCAIFE[44] en 1955, GOETZ[45] et ZAHN[45] à partir de 1955, KLAUDER[46] en 1966, KIELICH[26] signale dans sa théorie de la birefringence induite que l'électrostriction est un phénomène isotrope.

Dans le paragraphe 4 du chapitre III nous montrons, à partir de la théorie de l'orientation développée dans le chapitre III, que la variation d'indice due à l'électrostriction n'affecte pas l'expression théorique de la constante de KERR.

Nous avons cependant tenu à confirmer expérimentalement le rôle de l'électrostriction en E.K.S. pour plusieurs raisons.

Certains auteurs[47] ont mis en cause l'influence de l'électrostriction dans les phénomènes d'autofocalisation provoqués par un faisceau LASER déclenché. Bien qu'aucun fait expérimental ne soit venu confirmer ce point de vue, on pourrait penser que, puisque dans le cas de pulsations très brèves l'électrostriction était ainsi mise en cause, dans le cas de l'E.K.S., il pourrait y avoir une contribution anisotrope importante. Cela, d'autant plus que les expériences de PAUTHENIER sur l'isotropie de l'électrostriction ne portaient que sur le sulfure de carbone, composé à forte biréfringence.

Nous avons décrit dans le chapitre I l'appareillage et la méthode qui nous ont permis de mesurer la constante de KERR de quelques liquides en champ pulsé.

Les pulsations de champ électrique peuvent être de l'ordre de la microseconde ce qui exclut les variations d'indice dues à l'électrostriction et à l'effet JOULE.

Nous avons consigné dans le tableau 8 les constantes de KERR ainsi mesurées ($B_{E.K.P.}$), et celles mesurées en champ statique ($B_{E.K.S.}$) dans les mêmes conditions.

TABLEAU 8

Constantes de KERR mesurées en champ statique et en champ pulsé en u.e.s. c.g.s. (λ = 6328 Å, T = 298°K, p = 1 atm).

Composés	$B_{E.K.S.} \cdot 10^9$	$B_{E.K.P.} \cdot 10^9$
Sulfure de carbone	302 ± 1	302 ± 2
Toluène	71,6 ± 0,5	72,4 ± 2
Benzène	37,1 ± 0,5	36,7 ± 1
Tétrachlorure de carbone	8,2 ± 0,5	8,3 ± 1
n hexane	6,1 ± 0,5	5,4 ± 1
Cyclohexane	5,3 ± 0,5	4,4 ± 1

Les valeurs $B_{E.K.P.}$ sont compatibles avec les valeurs $B_{E.K.S.}$

Les valeurs plus faibles de $B_{E.K.P.}$ obtenues dans le cas du n hexane et du cyclohexane s'expliquent par les limites du dispositif d'analyse dans le cas de flux lumineux trop faibles (l'intensité lumineuse est trop faible pour que le photomultiplicateur l'enregistre intégralement).

Ni l'électrostriction, ni l'effet JOULE ne semblent donc modifier de façon appréciable les mesures de constantes de KERR en champ statique ; ces phénomènes ne peuvent rendre compte des anomalies observées en E.K.S.

4. Limites des autres théories du phénomène de KERR.

4.1. Théorie thermodynamique de ZAMKOV (48) (1963) modification de VUCS (49) (1966).

Du point de vue phénoménologique ZAMKOV attribue la totalité de la birefringence à l'électrostriction.

Dans un premier temps très court, les molécules s'orientent. Il se produit ensuite une distribution des molécules due à l'anisotropie de la densité, dans le composé soumis au champ électrique. ZAMKOV relie la densité ou le nombre de molécules par unité de volume ν, à la pression p. Exprimant ensuite la variation de ν en fonction de la variation de pression il en déduit une expression théorique de la birefringence en utilisant la relation de LORENTZ-LORENZ pour relier ν à n.

Cette théorie peut être considérée comme essentiellement thermodynamique car c'est à partir de l'expression du potentiel chimique qu'il relie ν et p. L'auteur considère la transformation comme isotherme et à champ E constant.

Il pose que l'énergie électrique disponible dans la substance $\omega = -\int_V \frac{EP^i}{2} d\nu$ (P^i est le moment induit par unité de volume et V le volume) est égale à l'énergie perdue par compression : $-(P - P_o)\ V$ (P_o est la pression à champ nul) et en écrivant l'égalité pour un volume élémentaire, il vient : $\Delta P = P - P_o = \frac{EP^i}{2}$ puis d'après la définition du potentiel chimique ξ_i = énergie libre/nombre de molécules, il montre que $\nu \frac{d\xi i}{kT} = \frac{dP}{kT}$ à T et E constant (cette relation peut être facilement établie d'après la définition classique $\xi_i = \xi_i + kT \text{ Log } P_i$ du potentiel chimique moléculaire du gaz parfait.

En définissant l'activité absolue z telle que $\text{Log } z = \frac{\xi i}{kT}$ il est possible de relier ν à p en écrivant :

$$\nu = \frac{P}{kT} \left(\frac{dLogp}{dLogz}\right)_{T,E}$$

ZAMKOV précise alors que ν et p sont des tenseurs diagonaux de rang deux (ν_{ii} et p_{ii}) et que $\left(\frac{dLogp}{dLogz}\right)_{T,E}$ est un scalaire.

De la relation précédente il déduit :

$$\Delta\nu = \frac{\Delta p}{kT} \left(\frac{dLogp}{dLogz}\right)_{T,E} = \frac{EP^i}{2kT} \left(\frac{dLogp}{dLogz}\right)_{T,E}$$

En exprimant P^i en fonction du moment moyen d'une molécule ($<m_E>$)

$$P^i = \nu <m_E> = \nu \left(\bar{a} + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) E$$

$\bar{a}$ est la valeur moyenne des polarisabilités électrostatiques

$\frac{\mu^2}{3kT}$ est la valeur moyenne de la polarisabilité correspondant au moment permanent.

$\left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$ E représente le champ effectif au niveau de la molécule.

De plus la différenciation des relations de LORENTZ-LORENZ permet d'écrire :

$$\frac{n_z^2 - 1}{n_z^2 + 2} - \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2 + 2} \qquad \frac{6n\Delta n}{(n^2+2)^2} = \frac{4\pi}{3} (\nu\Delta\bar{\alpha} + \Delta\nu\bar{\alpha})$$

$\bar{\alpha}$ est la valeur moyenne du tenseur des polarisabilités optiques.
Δn est la différence des indices parallèle et perpendiculaire au champ $\vec{E}$: $n_z - n_y$.

Les trois dernières relations permettent alors d'exprimer la birefringence de la façon suivante :

$$\frac{6n \quad \Delta n}{(n^2+2)^2} = \frac{4\pi}{3} \left[\nu\Delta\bar{\alpha} + \frac{1}{2kT} \left(\frac{dLogp}{dLogz}\right)_{T,E} \quad \bar{\alpha}\nu \quad \left(\bar{a} + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\right] \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) E^2$$

ZAMKOV suppose le terme $\nu\Delta\bar{\alpha}$ négligeable. De plus d'après la définition de ξ_i dans le cas du gaz parfait,

$$d(Logz) = \frac{d\xi i}{kT} = d(Logp)$$

En effectuant ensuite le calcul des valeurs moyennes, dans tout l'espace, de $\bar{a}$, $\bar{\alpha}$ et $\frac{\mu^2}{3kT}$, on peut écrire finalement que

$$B = \frac{3\pi\nu}{n\lambda}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)(\theta_1 + \theta_2)$$

Cette expression est identique à l'expression classique B_I divisée par le facteur $\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$

Nous formulons à cette théorie les objections suivantes :

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, l'électrostriction se manifeste essentiellement par une diminution de volume, il n'est donc pas logique d'écrire l'énergie mécanique sous la forme $\omega = -\Delta p.V$, ce qui suppose le volume constant.

Le terme $\nu\,\Delta\,\bar{\alpha}$ négligé par cette théorie est en fait, comme nous le constaterons dans le paragraphe 1 du chapitre III, le terme essentiel de la birefringence.

Enfin, nous venons de montrer que l'électrostriction est un phénomène essentiellement isotrope.

VUCS retient la modification de l'expression classique par le facteur $\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$ en signalant que ce résultat peut être obtenu, comme le montre TAMM[50] en reconsidérant l'énergie moléculaire d'orientation.

En outre, VUCS modifie les relations de LORENTZ-LORENZ de la façon suivante :

$$\frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi\nu\,\bar{\alpha}i}{3}$$ (au dénominateur il considère l'indice moyen).

Il aboutit alors à l'expression :

$$B = \frac{3\pi\nu}{n\lambda}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)(\theta_1 + \theta_2)$$ identique à l'expression classique divisée par $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$

Nous faisons deux objections à cette théorie :

- La modification des relations de LORENTZ-LORENZ n'est pas justifiée théoriquement.

- Les résultats obtenus, bien qu'ils semblent meilleurs dans le cas de fortes anisotropies optiques moléculaires, sont encore plus mauvais dans le cas des faibles valeurs.

Le tableau 9 met ces résultats en évidence.

TABLEAU 9

Comparaison de l'anisotropie optique moléculaire déduite des mesures de D.R.D. ($\gamma^2_{D.R.D.}$) avec celles déduites des mesures d'E.K.S. d'après l'expression classique $(\frac{45kT\theta}{2})_c$ et d'après l'expression de VUCS $(\frac{45kT\theta}{2})_v$ (en u.e.s. c.g.s.).

(λ= 5460 Å, T = 293°K, p = 760 mm)

Composés	n	ε_r	$\gamma^2_{DRD} 10^{48}$	$(\frac{45kT\theta}{2})_c 10^{48}$	$(\frac{45kT\theta}{2})_v 10^{48}$
Tétrachlorure de carbone	1,4618	2,238	3,22	3,21	6,11
Cyclohexane	1,4265	2,023	1,98	2,62	4,75
n dodecane	1,4215	2,014	18,20	10,7	19,3
Benzène	1,5020	2,284	30,5	12,6	25,3
Sulfure de carbone	1,6340	2,641	131	53,2	129

4.2.-Théories quantiques

De nombreux auteurs ont traité le problème de l'action d'un champ électrique sur une molécule en mécanique quantique.

Un système (atome ou molécule), comportant n électrons dont l'état le plus stable ou fondamental est décrit en l'absence du champ par une fonction d'onde ϕ_o solution de l'équation de SCHROEDINGER.

$$H \phi_o = U_o \phi_o$$

où H représente l'opérateur hamiltonien associé à l'énergie dont la valeur propre U_o correspond à ϕ_o. L'action du champ : $\vec{E}$ (E,o,o) de direction ox a pour effet de substituer à H le nouvel opérateur :

$$H - e E_i x_i \text{ (en notation d'EINSTEIN)}$$

L'équation de SCHROEDINGER s'écrit alors :

$$(H - e E_i x_i)\phi = U \phi$$

Deux méthodes essentielles permettent de trouver les valeurs approchées de U et ϕ.

- La méthode des perturbations

L'énergie U est donnée par cette méthode sous forme d'un développement en série en fonction du champ E :

$$U = U_o + U_1 E + U_2 E^2$$

Le terme U_1 dépend de l'ensemble des charges positives et négatives, donc du moment dipolaire.
Le terme U_2 dépend de la polarisabilité.
Ce mode de calcul permet d'obtenir théoriquement les polarisabilités au moyen d'intégrations successives.

La difficulté éssentielle d'un tel calcul réside dans le fait qu'il nécessite la connaissance non seulement des données du niveau fondamental (U_c,ϕ_o) mais aussi de celles relatives aux différents états excités (que l'on ne possède généralement pas).

- La méthode des variations (ou des variations-perturbations.)

Cette méthode s'appuie sur les mêmes bases que la précédente mais, en imposant certaines variations aux fonctions d'état, on introduit des conditions supplémentaires. L'avantage de cette méthode sur la précédente est alors de ne nécessiter que la connaissance des données du niveau fondamental et d'un terme de variation.

- De 1927 à 1933, KRONIG [51], BORN[52], JORDAN[52] puis SERBER[53] ont appliqué les principes de la mécanique quantique à l'étude de la biréfringence électrique. Mais ces travaux utilisant la méthode des perturbations ne conduisent pas à une expression exploitable par le calcul. Nous ne donnerons de détails plus précis que dans le cas des travaux les plus récents.

- En 1967, MASAMOTO TAKATSUYI[54] utilise la méthode des perturbations pour calculer théoriquement la biréfringence induite par un champ intense de fréquence optique (B.I.).

Les différents termes contribuant à l'expression de la biréfringence apparaissent en évaluant les divers ordres de perturbations de la matrice densité. Le terme d'anisotropie et un terme indépendant de la température (terme de VOIGT[35]) sont ainsi mis en évidence. L'auteur montre théoriquement que le terme d'anisotropie est en général plus important que le terme de VOIGT, qui apparait comme un changement de niveau électronique sous l'action du champ intense (effet STARK). Il prévoit cependant que dans le cas d'une double résonance entre les niveaux électroniques, le

terme de VOIGT peut être plus important que le terme d'anisotropie. Mais la théorie de MASAMOTO TAKATSUYI reste très qualitative et ne permet aucune évaluation numérique.

- En 1968, LOCQUENEUX et SMET[55] appliquent la méthode des variations, en s'inspirant également des travaux de KARPLUS et KOLKER[56] et de MAVROYANNIS et STEPHEN[57], à l'étude de la polarisabilité électrique dynamique (polarisabilité optique). Le raisonnement, permettant d'aboutir à une expression de la biréfringence électrique, comprend trois étapes.

- Une étape moléculaire quantique (microscopique) dans laquelle est déterminée l'action des champs sur une molécule individuelle grâce à la mécanique quantique. C'est cette étape que LOCQUENEUX et SMET ont modifiée.

- Une étape dans laquelle la mécanique statistique permet la détermination du comportement de l'ensemble des molécules.

- Une étape phénoménologique dans laquelle la théorie électromagnétique de MAXWELL permet de relier les résultats expérimentaux (biréfringence) aux expressions théoriques précédentes.

L'expression de la constante de KERR obtenue est :

$$B_q = \frac{2\pi N}{\lambda} \left[d + \frac{1}{2kT} (e + e') + \frac{1}{2k^2T^2} h \right]$$

Les grandeurs d, e, e' et h sont des fonctions assez complexes de la fonction propre de l'état perturbé.

d : l'hyperpolarisabilité (grandeur que nous retrouverons dans la théorie exposée par la suite).

$$e = -\frac{1}{5} \Sigma \; 3 \; \bar{\alpha} \; \bar{a} \; - \alpha a$$

$$e' = \frac{1}{15} \; \vec{P} \; \vec{P}_o$$ ($\vec{P}$ est le terme moléculaire et $\vec{P}_o$ le moment dipolaire électrique).

$$h = -\frac{1}{5} \Sigma \left[(\vec{P}_o^{\,2}) \; \bar{\alpha} - \vec{P}_o \otimes \vec{P}_o \; . \alpha \right]$$

Cette expression semble, au premier abord, améliorer l'expression classique de B par l'introduction de termes supplémentaires. En fait, le calcul théorique de B_q nécessite la connaissance de paramètres moléculaires et quantiques mal connus. Le calcul n'est d'ailleurs possible que dans un nombre limité de cas simples (voir tableau 10). De plus la comparaison des valeurs calculées de B_q par LOCQUENEUX (avec divers paramètres très différents) et des valeurs expérimentales obtenues par d'autres auteurs, met en évidence l'imprécision des calculs théoriques (tableau 10)

TABLEAU 13

Constantes de KERR calculées par LOCQUENEUX (B_q) et constantes de KERR mesurées (B_{exp}) de quelques composés à l'état gazeux.

Composés	Références des paramètres de calcul	λ(Å)	$B_q . 10^{12}$ cgs	$B_{exp} . 10^{12}$ cgs	Références des valeurs de B_{exp}.
Hydrogène	WANG (55)	4550	2,18	1,70	(27)et(37) BUCKINGHAM
	COULSON (59)	4550	1,68		
Méthane	SLATER (60)	5460	0,53	3,26	
	COULSON	6500	0,46	3,66	
Ethane	SLATER	6500	1,09	10,4	
	COULSON	6500	1,28		
Monochloro-méthane	SLATER	5460	1743	668	LANDOLT-BORNSTEIN (58)
Dichloro-méthane	SLATER	5460	258	-134	
Trichloro-méthane	SLATER	5460	-1634	-187	
Tétrachlo-rométhane	SLATER	5893	11,5	± 5	

BUCKINGHAM et ORR (61), en 1967, perfectionnent la théorie classique des gaz dilués composés de molécules diatomiques en calculant, par la mécanique quantique, des termes correctifs dus à l'énergie de rotation des molécules dans l'état électronique $^1\Sigma$. Ce calcul théorique conduit à des corrections des termes classiques θ_1 et θ_2, fonctions du rapport de la constante de rotation hc Bo et de l'énergie thermique kT ($\sigma_o = \frac{hc\ Bo}{kT}$).

Les nouvelles valeurs θ'_1 et θ'_2 de ces termes sont :

$$\theta'_1 = \theta_1 \left(1 - \sigma_o + \frac{8}{15}\ \sigma_o^2\right) = \theta_1 . C_1$$

$$\theta'_2 = \theta_2 \left(1 - \frac{5}{6}\ \sigma_o + \frac{31}{90}\ \sigma_o^2\right) = \theta_2\ \ C_2$$

Dans le tableau [ ] sont mentionnées les valeurs de C_1 et C_2 calculées par BUCKINGHAM et ORR sur quelques molécules.

TABLEAU [ ]

Facteurs C_1 et C_2 de correction quantique de rotation de quelques molécules diatomiques à l'état gazeux (T = 300°K) d'après BUCKINGHAM et ORR.

Composés	Bo (cm^{-1})	C_1	C_2
Hydrogène (H_2)	59,34	0,76	
Deutérium (D_2)	29,91	0,87	
Azote (N_2)	2,00	0,99	
Chlore (Cl_2)	0,243	0,99	
Acide fluorhydrique (HF)	20,55		0,92
Acide chlorhydrique (H Cl)	10,44		0,96

Dans le cas de l'hydrogène, la correction est sensible et concorde assez bien avec les mesures des constantes de KERR en fonction de la température, effectuées par les mêmes auteurs. En effet, la variation théorique $\frac{\Delta\theta'_1}{\Delta(T^{-1})}$ est égale à $6,8.10^{-12}$ u.e.s. c.g.s. alors que la variation théorique non corrigée $\frac{\Delta\theta_1}{\Delta(T^{-1})}$ vaut $12,75.10^{-12}$ cgs.

La variation expérimentale est égale à $(8,0 \pm 2)10^{-12}$ cgs. Cette correction quantique, bien que donnant de bons résultats dans l'exemple de l'hydrogène, est d'un intérêt limité. Les calculs sont en effet impossibles à appliquer, dans l'état actuel des connaissances, aux composés moins élémentaires.

Il est intéressant de signaler également les travaux de KOLOS et WOLNIEWICZ [62] (1966) et de VICTOR, BROWNE et DALGARNO [63] (1967) sur les polarisabilités de la molécule d'hydrogène.

KOLOS et WOLNIEWICZ ont calculé par la méthode des variations les polarisabilités électriques a_{ii} de la molécule. VICTOR, BROWNE et DALGARNO ont calculé, par la méthode des variations, les polarisabilités optiques α_{ii} de la molécule.

Dans le tableau suivant, nous avons comparé la valeur de l'anisotropie $\gamma_\alpha = \alpha_{11} - \alpha_\perp$ calculée par VICTOR, à celle de $\gamma_a = a_{11} - a_\perp$ calculée par KOLOS.

La valeur expérimentale γ_{exp} obtenue par BRIDGE et BUCKINGHAM[64] sur le gaz, est également mentionnée.

TABLEAU 12

Anisotropies γ (en u.e.s. c.g.s.) de la molécule d'hydrogène calculées et expérimentale (T = 298°K, p = 1 atm.).

$\gamma_\alpha \cdot 10^{24}$ (λ = 6328 Å)	$\gamma_a \cdot 10^{24}$	$\gamma_{exp.} 10^{24}$ (λ = 6328 Å)
0,309	0,300	0,314

Comme nous pouvons le constater, ces calculs semblent donner d'excellents résultats. Cependant, comme dans tous les autres cas d'application de la mécanique quantique, ils sont d'un intérêt évidemment très limité, car uniquement possibles sur des molécules diatomiques très bien connues.

En résumé, nous avons montré dans ce chapitre que l'application de la théorie classique de l'orientation aux cas des liquides présentait de multiples difficultés. Nous avons constaté en outre, qu'il n'était pas possible d'expliquer de façon satisfaisante, dans l'état actuel des connaissances, les écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de la constante de KERR par :

- l'utilisation d'un modèle différent de celui de DEBYE
- l'influence de la polarisation non linéaire
- l'influence de l'électrostriction et de l'effet JOULE.

De plus, nous avons montré que les autres théories proposées jusqu'à maintenant pour expliquer le phénomène de KERR, restaient très inférieures à la théorie de l'orientation.

A la suite de ces différentes constations, il nous a semblé nécessaire de faire une mise au point détaillée de la théorie de l'orientation du phénomène de KERR afin de rechercher d'éventuelles justifications aux anomalies observées et de clarifier les problèmes. Ce travail est exposé dans les chapitres III et IV.

CHAPITRE III - Théorie perfectionnée de l'orientation moléculaire - expression complétée et modifiée de la constante de KERR.

Le modèle microscopique classique et la théorie de l'orientation admis, nous avons recherché l'explication des anomalies exposées dans le chapitre précédent par une analyse, la plus complète possible, de la théorie du phénomène. Grâce à cette mise au point, nous montrons, par un raisonnement directement inspiré des travaux de BUCKINGHAM[27] sur l'E.K.S. et de KIELICH[26] sur la B.I., que l'expression théorique complète de la constante de KERR (B_{IV}) est en fait plus complexe que l'expression classique (B_I). Il faut en effet tenir compte de termes supplémentaires dûs à l'hyperpolarisabilité des molécules, aux corrélations angulaires et aux intéractions moléculaires. Nous modifions également l'expression classique B_I en adoptant l'expression de l'énergie moléculaire d'orientation proposée par TAMM[42]. Nous exposons enfin le raisonnement théorique permettant d'aboutir à l'expression de la variation isotrope de l'indice de réfraction provoquée par l'électrostriction.

L'adaptation du raisonnement de BUCKINGHAM au modèle classique de DEBYE constitue l'originalité du raisonnement que nous exposons dans ce chapitre.

Les bases du raisonnement théorique sont les suivantes :

- Le modèle est le modèle classique de la sphère diélectrique (voir paragraphe 2.1. chapitre II).

- L'axiome de base est le suivant :

La biréfringence Δn provoquée par l'application d'un champ électrique est, d'après l'expérience, proportionnelle au carré du champ E_o. En conséquence, le développement en série de TAYLOR de $\Delta n = f\ (E_o)$

$$\Delta n = (\Delta n)_{Eo=o} + \left[\frac{\partial(\Delta n)}{\partial E_o}\right]_{E_o=o} E_o + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial E_o^2}\right]_{E_o=o} E^2$$

se réduit à $$\Delta n = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial E_o^2}\right]_o E_o^2 \qquad (1)$$

(dans la suite l'indice o signifie $E_o = o$).

- L'outil mathématique permettant de relier les grandeurs moléculaires au phénomène global Δn est la statistique de BOLTZMANN

selon laquelle, la valeur moyenne de la propriété H d'une molécule d'énergie u est :

$$\langle H \rangle = \frac{\int_V \int_\Omega H.e^{-u/kT} dV\ d\Omega}{\int_V \int_\Omega e^{-u/kT} dV\ d\Omega}$$

l'intégration étant effectuée sur tout le volume considéré et dans toutes les directions de l'espace (V etΩ).

1. Modification de l'énergie moléculaire d'orientation - nouvelle expression de la constante de KERR.

Si on considère un volume V contenant N molécules (N sera le nombre d'avogadro si V est le volume molaire), on peut écrire les relations de LORENTZ-LORENZ, pour les vibrations parallèle et perpendiculaire au champ électrique appliqué, de la façon suivante :

$$\frac{n_{\parallel}^2-1}{n_{\parallel}^2+2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{V}\langle\alpha_{\parallel}\rangle \quad \text{et} \quad \frac{n_{\perp}^2-1}{n_{\perp}^2+2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{V}\langle\alpha_{\perp}\rangle$$

en effectuant l'approximation (légitime à cause des faibles valeurs de n)

$$\frac{n_{\parallel}^2-1}{n_{\parallel}^2+2} - \frac{n_{\perp}^2-1}{n_{\perp}^2+2} = \frac{3(n_{\parallel}^2-n_{\perp}^2)}{(n_{\parallel}^2+2)(n_{\perp}^2+2)} = \frac{6n\Delta n}{(n^2+2)^2}$$

$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$
n est l'indice de réfraction moyen en présence du champ E_o.

et en calculant la différence

$\langle\alpha_{\parallel}\rangle - \langle\alpha_{\perp}\rangle = \langle\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}\rangle = \langle H\rangle \langle\alpha_{ij}(e_i^{\parallel} e_j^{\parallel} - e_i^{\perp} e_j^{\perp})\rangle$ (voir annexe 2)

α_{ij} est la polarisation optique moléculaire, $e_i^{\parallel}$ est le cosinus directeur de l'axe noté i avec la direction parallèle à $\vec{E}_o$. Nous avons adopté la notation d'EINSTEIN de telle sorte qu'il s'agit de la sommation effectuée sur i et j (=x, y ou z). On en déduit :

$$\Delta n = \frac{2\pi(n^2+2)^2}{9n}\ \frac{N}{V}\ \langle H\rangle$$

et d'après (1) $\Delta n = \frac{\pi}{N}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{N}{V}\left[\frac{\partial^2\langle H\rangle}{\partial E_o^2}\right]_o E_o^2$ (2)

Nous étudierons la variation de V ultérieurement, à propos de l'électrostriction.

Compte tenu de la définition de $\langle H \rangle$, le calcul de la dérivée seconde de $\langle H \rangle$ par rapport à E_o conduit à (voir annexe 3) :

$$\left(\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o = \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_o^2} \right\rangle_o - \frac{2}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_o} \cdot \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o + \frac{1}{kT} \left[\left\langle \frac{\partial H}{\partial E_o} \right\rangle_o - \frac{1}{kT} \left\langle H \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o + \frac{1}{kT} \right.$$

$$\left. \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial E_o}\right) \right]_o \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o + \frac{1}{kT} \langle H \rangle_o \frac{\partial \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle}{\partial E_o} - \frac{1}{kT} \left\langle H \frac{\partial^2 u}{\partial E_o^2} \right\rangle_o + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle H \left(\frac{\partial u}{\partial E_o}\right)^2 \right\rangle_o \quad (3)$$

Or, l'énergie u est constituée d'une partie indépendante du champ et d'une partie fonction du champ électrique qui s'annule en l'absence de champ, donc on peut toujours écrire :

$$\left\langle \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o = 0$$

Il est évident, d'autre part, qu'en l'absence de champ $\Delta n = 0$, donc $\langle H \rangle_o = 0$ est toujours vérifié.

De plus, dans ce paragraphe, nous ne tiendrons compte que des phénomènes induits linéairement, c'est-à-dire que les polarisabilités optiques moléculaires sont indépendantes du champ E_o. En conséquence, H est indépendant du champ, celà entraîne

$$\frac{\partial H}{\partial E_o} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial^2 H}{\partial E_o^2} = 0$$

Comme d'autre part, les quantités contenues dans (3) ne peuvent être que des grandeurs finies, seuls les deux derniers termes sont différents de zéro :

$$\rightarrow \left(\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o = - \frac{1}{kT} \left\langle H \frac{\partial^2 u}{\partial E_o^2} \right\rangle_o + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle H \left(\frac{\partial u}{\partial E_o}\right)^2 \right\rangle_o \quad (4)$$

C'est à ce niveau du raisonnement, dans l'évaluation de l'énergie moléculaire u, que notre calcul diffère du calcul classique et de ceux de BUCKINGHAM et de KIELICH.

En effet, d'après la théorie classique, l'énergie d'orientation de la molécule est :

$$u = -\int_o^E m\, dE = -\int_o^E (\mu+aE)dE = -\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\int_o^{E_o}\left[\mu + a\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)E_o\right] dE_o$$

(μest le moment permanent de la molécule et a, la polarisabilité électrique), ce qui conduit aux expressions :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial E_o}\right)^2 = \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^2 m^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u}{\partial E_o^2} = \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^2 a$$

d'où l'apparition du facteur $\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$ dans l'expression de Δn. BUCKINGHAM et KIELICH introduisent le même facteur, mais d'une façon totalement différente (voir annexe 4).

Rapportée à un volume V de substance, l'expression classique de l'énergie moléculaire d'orientation

$$u = -\int_o^E m\, dE, \quad \text{conduit à}$$

$$U = -\int_V \left[\int_o^E p\, dE\right] dV$$

Soit $$U = -\int_V \left[\int_o^E (\varepsilon-\varepsilon_o)\, E_o dE\right] dV$$

$$U = -\frac{1}{2} V (\varepsilon-\varepsilon_o)\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) E_o^2 \quad \text{(en supposant le volume constant).}$$

Or, cette expression est en désaccord avec l'expression de l'énergie calculée d'après la définition de l'énergie emmagasinée par un condensateur.

En effet : considérons un condensateur plan dont les plateaux de surface S et d'écartement e sont soumis à la différence de potentiel Δv. L'énergie totale d'orientation sera, au signe près, égale à l'énergie emmagasinée par le diélectrique. (On considère que le temps d'application du champ E_o est suffisamment court pour que l'énergie due à l'électrostriction et à l'effet JOULE, soit négligeable). Cette énergie est la différence entre l'énergie U_1 du condensateur rempli de diélectrique et l'énergie U_o du condensateur vide.

$$U = U_1 - U_o = \frac{1}{2} C (\Delta v)^2 - \frac{1}{2} C_o (\Delta v)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon S}{e} - \frac{\varepsilon_o S}{e}\right) (\Delta v)^2$$

C_o et C sont les capacités du condensateur vide et rempli de diélectrique.

Par définition dans le condensateur plan vide, $E_o = \frac{\Delta v}{e}$ et le volume diélectrique est S. e = V

$$U = \frac{1}{2} V (\varepsilon - \varepsilon_o) E_o^2$$

Cette expression différente de l'expression classique par le facteur $(\frac{\varepsilon r + 2}{3})$ correspond à l'expression générale :

$$U = - \int_V \left[\int_o^{E_o} p \, dE_o \right] dV \quad \text{pour l'énergie d'orientation totale.}$$

Signalons que cette expression est identique à celle de LANDAU et LIFCHITZ[65] dans le calcul de la variation de l'énergie libre d'un diélectrique. En rapportant cette expression à la molécule de polarisabilité électrique moyenne totale $\bar{a}_T$ et en adoptant l'expression classique du champ effectif, on obtient :

$$u = - \frac{1}{2} \bar{a}_T E E_o$$

Cette expression est en accord avec l'expression classique du moment moléculaire induit ($m = \bar{a} E$) ce qui assure la cohérence avec les relations de LORENTZ-LORENZ. D'autre part, cette valeur de u conduit à une valeur cohérente de l'énergie totale d'orientation calculée macroscopiquement.

Du point de vue mathématique, les expressions $\frac{\partial u}{\partial E_o}$ et $\frac{\partial^2 u}{\partial E_o^2}$ n'auront de signification que si u est une fonction continue du champ. Cela revient à admettre comme champ moyen effectif en chaque point du diélectrique, la valeur

$$E_m = (E . E_o)^{1/2} = (\frac{\varepsilon_r + 2}{3})^{1/2} E_o$$

TAMM[50] avait déjà proposé cette expression du champ. En conséquence, l'énergie moléculaire d'orientation s'écrira :

$$u = u_o - \int_o^{E_m} \vec{m} . \overrightarrow{d E_m} \qquad (5)$$

$$\rightarrow \quad u = u_o - (\frac{\varepsilon r + 2}{3})^{1/2} \int_o^{E_o} \vec{m} . \overrightarrow{d E_o}$$

$$\rightarrow \quad u = u_o - (\frac{\varepsilon r + 2}{3})^{1/2} \int_o^{E_o} \left[\vec{\mu} + (\frac{\varepsilon r + 2}{3})^{1/2} . a \vec{E}_o \right] \overrightarrow{d E_o} \qquad (6)$$

u_o est l'énergie moléculaire en l'absence de champ. Il s'ensuit donc que :

$$\frac{\partial u}{\partial E_o} = - m_i \, e_i^{//} \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial E_o}\right)^2 = m_i m_j \, e_i^{//} \, e_j^{//} \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) \qquad (7)$$

et $$\frac{\partial^2 u}{\partial E_o^2} = - \frac{\partial m_i}{\partial E_o} \cdot e_i^{//} \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2}$$

$$\rightarrow \frac{\partial 2 u}{\partial E_o^2} = - a_{ij} \, e_i^{//} \, e_j^{//} \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$$

(le détail des calculs se trouve dans l'annexe 5).

L'équation (4) peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2} = \left[\frac{1}{kT} \left\langle \alpha_{ij} \, (e_i^{//} e_j^{//} - e_i^{\perp} e_j^{\perp}) . a_{kl} e_k^{//} e_l^{//} \right\rangle_o + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle \alpha_{ij} (e_i^{//} e_j^{//} - e_i^{\perp} e_j^{\perp}) . \right.$$

$$\left. m_k m_l \, e_k^{//} e_l^{//} \right\rangle_o \Bigg] \cdot \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) \qquad (9)$$

a et m sont affectés d'indices k et l différents de i et j, car dans le cas général, ces indices sont indépendants.
Le calcul des moyennes $\langle \rangle_o$ exposé en détail dans l'annexe 6 conduit à :

$$\left(\frac{\partial 2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o = 3 \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) \left[\frac{1}{45kT} \left(3 \alpha_{ij} a_{ij} - \alpha_{ii} a_{jj}\right) + \frac{1}{45k^2T^2} \left(3 \alpha_{ij} m_i m_j - \alpha_{ii} m_j^2\right) \right] \qquad (10)$$

On peut admettre que $m_i m_j$ et m_j^2 correspondent aux valeurs $\mu_i \, \mu_j$ et μ_j^2 relatives au moment dipolaire, ce qui est logique car le moment induit est très faible. On trouve alors pour B, d'après (10) et (2), l'expression générale pour un système d'axes quelconques.

$$B_{II} = \frac{\Delta n}{\lambda E_o^2} = \frac{\pi}{\lambda n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{N}{V} \left(\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o$$

$$B_{II} = \frac{3 \pi \nu}{\lambda n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) \left[\frac{1}{45kT} \left(3 \alpha_{ij} a_{ij} - \alpha_{ii} a_{jj}\right) + \frac{1}{45k^2T^2} \left(3 \alpha_{ij} \mu_i \, \mu_j - \right.\right.$$

$$\left.\left. \alpha_{ii} \, \mu_j^2\right)\right] \qquad (11)$$

En utilisant le référentiel principal de la molécule, on retrouve l'expression classique de B divisée par le facteur $(\frac{\varepsilon_r+2}{3})$ (voir annexe 7 pour le détail des calculs).

2. Influence des phénomènes d' hyperpolarisabilité .

Dans le paragraphe précédent, nous avons supposé linéaire la polarisation optique induite, ce qui est toujours vérifié dans le cas du champ électrique E' de l'onde lumineuse, car il est de faible intensité. Cependant, comme nous l'avons signalé dans le paragraphe 3.1. du chapitre II, la présence du champ E_o modifie le phénomène. La polarisabilité moléculaire perturbée par l'application du champ E_o dépend alors de la valeur E_m du champ effectif au niveau de la molécule. Si A_{ij} est la polarisabilité ainsi perturbée, le développement en série de TAYLOR permet d'écrire en se limitant aux termes du second ordre.

$$A_{ij}=(A_{ij})_o+\left(\frac{\partial A_{ij}}{\partial (E_m)}\right)_o.(E_m)+ 1/2 \left(\frac{\partial^2 (A_{ij})}{\partial (E_m)^2}\right)_o (E_m)^2$$

$(A_{ij})_o = \alpha_{ij}$ est la polarisabilité optique moléculaire linéaire.

$\left(\frac{\partial A_{ij}}{\partial (E_m)}\right)_o (E_m) = \beta_{ijk}.(E_m)_k$ est la première polarisabilité optique non linéaire. Le tenseur β_{ijk} qui dépend uniquement de la molécule est le terme de première "hyperpolarisabilité".

$\left(\frac{\partial^2 (A_{ij})}{\partial (E_m)^2}\right)_o (E_m)^2 = \gamma_{ijkl}(E_m)_k(E_m)_l$ est la deuxième polarisabilité optique non linéaire. Le tenseur γ_{ijkl} qui dépend de la molécule, est le terme de deuxième "hyperpolarisabilité".

Les détails concernant la forme de ces deux termes sont exposés dans l'annexe 8.

L'utilisation du champ effectif E_m a déjà été justifiée dans le paragraphe 1.

Dans ces conditions, <H> prend la forme plus complète :

$$<H>= \langle \alpha_{ij}(e_i^{\parallel} e_j^{\parallel}-e_i^{\perp} e_j^{\perp})+\beta_{ijk} (e_i^{\parallel} e_j^{\parallel}- e_i^{\perp}e_j^{\perp})$$

$$e_k^{\parallel}.(E_m)+ (1/2)\gamma_{ijkl}(e_i^{\parallel}e_j^{\parallel}-e_i^{\perp}e_j^{\perp}) e_k^{\parallel} e_l^{\parallel} (E_m)^2 \rangle$$

(annexe 8)

En poursuivant le même raisonnement que celui exposé dans le paragraphe précédent, on constate que les deux premiers termes de l'équation (3) ne sont plus nuls. En effet :

$$\left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_o^2} \right\rangle_o = \left\langle \gamma_{ijkl} (e_i^{\parallel} e_j^{\parallel} - e_i^{\perp} e_j^{\perp}) e_k^{\parallel} e_l^{\parallel} \frac{\partial^2 (1/2 E_m^2)}{\partial E_o^2} \right\rangle_o$$

$$\rightarrow \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_o^2} \right\rangle_o = \left\langle \gamma_{ijkl} (e_i^{\parallel} e_j^{\parallel} - e_i^{\perp} e_j^{\perp}) e_k^{\parallel} e_l^{\parallel} \right\rangle_o \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

Et d'après les calculs de l'annexe 6

$$\left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_o^2} \right\rangle_o = 3 \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) \frac{1}{45} (3\gamma_{ijij} - \gamma_{iijj})$$

$$\rightarrow \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_o^2} \right\rangle_o = \frac{3}{45} \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) . 2\, \gamma_{ijij} \quad (\gamma_{ijij} = \gamma_{iijj} \text{ d'après l'annexe 8})$$

et

$$\frac{-2}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_o} \cdot \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o = \frac{+2}{kT} \left\langle \beta_{ijk} (e_i^{\parallel} e_j^{\parallel} - e_i^{\perp} e_j^{\perp}) e_k^{\parallel} \cdot \frac{\partial E_m}{\partial E_o} \cdot e_1^{\parallel} m_1 \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)^{1/2} \right\rangle_o$$

$$\rightarrow \frac{-2}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_o} \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o = \frac{2}{kT} \left\langle \beta_{ijk} (e_i^{\parallel} e_j^{\parallel} - e_i^{\perp} e_j^{\perp}) e_k^{\parallel} e_l^{\parallel} \cdot m_l \right\rangle_o \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

et d'après les calculs de l'annexe 6,

$$\frac{-2}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_o} \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o = 3 \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) \frac{2}{45kT} (3\, \beta_{iji}\, m_j - \beta_{iij}\, m_j)$$

$$\rightarrow \frac{-2}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_o} \frac{\partial u}{\partial E_o} \right\rangle_o = \frac{3}{45kT} \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) 4 .\, \beta_{iji}\, m_j \text{ (d'après l'annexe 8).}$$

Ainsi la nouvelle expression de B_{II} devient :

$$B_{III} = \frac{3\pi\nu}{\lambda n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) \left[2\gamma_{ijij} + \frac{4}{45kT} \beta_{iji}\, \mu_j + \frac{1}{45kT} \right.$$

$$\left. (3\, \alpha_{ij}\, a_{ij} - \alpha_{ii}\, a_{jj}) + \frac{1}{45k^2T^2} (3\, \alpha_{ij}\, \mu_i\, \mu_j - \alpha_{ii}\, \mu_i^2) \right] \qquad (12)$$

(en admettant que m se réduise pratiquement à μ).

Remarques sur les termes d'hyperpolarisabilité :

$\gamma_{ijij} = \gamma_{iijj}$ (voir annexe 8)

D'où $\gamma_{iijj} = \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz} = 5\,\overline{\Gamma}$

$\overline{\Gamma}$ étant la seconde hyperpolarisabilité moyenne ainsi définie par BUCKINGHAM

$\beta_{iji}\mu_j = \beta_{iij}\ \mu_j$ (voir annexe 8)

Donc $\beta_{iij}\ \mu_j = \beta_{xxx}.\mu_x + \beta_{xxy}\ \mu_y + \beta_{xxz}\ \mu_z + \beta_{yyy}\mu_y + \beta_{yyz}\ \mu_{yz}\ \beta_{yyx}\ \mu_x +$

$\beta_{zzx}\ \mu_x + \beta_{zzy}\ \mu_y + \beta_{zzz}\ \mu_z$

$\beta_{iij}\ \mu_j = (\beta_{xxx}+\beta_{yyx}+\beta_{zzx})\mu_x + (\beta_{xxy}+\beta_{yyy}+\beta_{zzy})\mu_y + (\beta_{xxz}+\beta_{yyz}+\beta_{zzz})\mu_z =$

$\beta_1\ \mu_x + \beta_2\ \mu_y + \beta_3\ \mu_z$

Le terme $\beta_{iij}\ \mu_j$ peut donc s'écrire sous la forme :

$\frac{5}{3}\ \overline{\beta}.\mu$ (BUCKINGHAM)

avec $\overline{\beta} = \frac{3}{5}\ (\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ et $\mu = \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix}$

Dans l'annexe 13 nous montrons que les termes d'hyperpolarisabilité, introduits dans l'expression B_{III} de la constante de KERR, confirment les résultats obtenus par VOIGT et ENDERLE.

3. Influence des phénomènes de corrélations angulaires et d'interactions moléculaires

Dans les deux paragraphes précédents, les molécules étaient supposées sans interactions. Dans ce paragraphe, nous examinons les modifications à apporter en tenant compte des interactions.

Après avoir détaillé le raisonnement général permettant l'introduction des termes d'interactions moléculaires et de corrélations angulaires, nous traitons de quelques cas particuliers.

3.1. Introduction générale des termes d'interaction

Si on tient compte de l'interaction moléculaire, il apparaît une modification au niveau de la relation (5).

La molécule n'est plus considérée comme une particule isolée, en conséquence son énergie d'interaction ne sera plus l'énergie moléculaire mais l'énergie tenant compte du système dans lequel se trouve la molécule. Cette énergie aura pour expression :

$$U = U_o - \int_o^{E_m} \vec{M}.\ \overrightarrow{dE}_m \quad (5')$$

U_o est l'énergie du système des N molécules en l'absence de champ, il s'agit donc de l'énergie totale d'interaction.

$\vec{M} = \sum_{s=1}^{N} \vec{m}^s$ est le moment total des N molécules ($\vec{m}^s$ est le moment de la molécule affectée de l'indice supérieur s).

(Ce raisonnement est celui de BUCKINGHAM[27]).

Dans la suite, nous adopterons pour expression de H :

$$H = \alpha^1_{ij} \, (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i \, e^{\perp}_j)$$

La définition de H portant ainsi sur la molécule notée 1.

En reprenant le raisonnement du paragraphe 1, l'équation (9) s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o = \left[\frac{1}{kT} \left\langle \alpha^1_{ij} (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i e^{\perp}_j) \sum_{s=1}^{N} a^1_{k1} \, e^{\parallel}_k \, e^{\parallel}_1 \right\rangle_o + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle \alpha^1_{ij} (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i e^{\perp}_j) \right.\right.$$
$$\left.\left. M_k \, M_1 \, e^{\parallel}_k \, e^{\parallel}_1 \right\rangle_o \right] \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

On peut décomposer cette équation de la façon suivante :

$$\left(\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o = \left[\frac{1}{kT} \left\langle \alpha^1_{ij} (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i e^{\perp}_j) a^1_{k1} \, e^{\parallel}_k \, e^{\parallel}_1 \right\rangle_o + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle \alpha^1_{ij} (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i \, e^{\perp}_j) \right.\right.$$
$$\left. m^1_k \, m^1_1 \, e^{\parallel}_k \, e^{\parallel}_1 \right\rangle_o$$
$$+ \frac{1}{kT} \left\langle \alpha^1_{ij} \, (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i e^{\perp}_j) \sum_{s=2}^{N} a^s_{k1} \, e^{\parallel}_1 \, e^{\parallel}_k \right\rangle_o + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle \alpha^1_{ij} \, (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i \, e^{\perp}_j) \right.$$
$$\left.\left. (M_k \, M_1 - m^1_k \, m^1_1) \, e^{\parallel}_k \, e^{\parallel}_1 \right\rangle_o \right] \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

Nous constatons que les deux premiers termes conduisent à l'expression B_{II} de la constante de KERR, et que les deux derniers conduisent aux termes supplémentaires d'interactions moléculaires : les deux derniers termes de

$$\left(\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right)_o \text{ peuvent s'écrire :}$$

$$\left[\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right]^{int}_o = \frac{1}{kT} \left\langle \left[\left(\alpha^1_{ij} \sum_{s=2}^{N} a^s_{k1} + \frac{1}{kT} \alpha^1_{ij} (M_k M_1 - m^1_k \, m^1_1) \right] (e^{\parallel}_i \, e^{\parallel}_j - e^{\perp}_i \, e^{\perp}_j) \right.\right.$$
$$\left.\left. e^{\parallel}_k \, e^{\parallel}_1 \right\rangle_o \cdot \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

On montre dans l'annexe 9 que :

$$\left[\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_o^2}\right]^{int}_o = \frac{3}{45kT} \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right) \left[\left\langle \sum_{s=2}^{N} (3 \, \alpha^1_{ij} \, a^s_{ij} - \alpha^1_{ii} \, {}^{s}_{jj}) \right\rangle_o + \frac{1}{kT} \right.$$
$$\left. \left\langle 3 \, \alpha^1_{ij} \, (M_i M_j - m^1_i \, m^1_j) - \alpha^1_{ii} \left\{ M^2_j - m^1_j \right)^2 \right\} \right\rangle_o \Bigg]$$

Ainsi, la constante de KERR a pour expression complète en tenant compte des deux termes d'hyperpolarisabilité introduits dans le paragraphe précédent et des deux termes d'interactions introduits dans ce paragraphe :

$$B_{IV} = \frac{3\pi\nu}{\lambda n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\left[2\gamma_{ijij} + \frac{4}{45kT}\beta_{iji}\,\mu_i + \frac{1}{45kT}(3\alpha_{ij}\,a_{ij} - \alpha_{ii}\,a_{jj})\right.$$

$$+ \frac{1}{45k^2T^2}(3\alpha_{ij}\,\mu_i\,\mu_i - \alpha_{ii}\mu_j^2) + \frac{1}{45kT}\left\langle \sum_{s=2}^{N} (3\alpha^1_{ij}\,a^s_{ij} - \alpha^1_{ii}\,a^s_{jj})\right\rangle_o + \frac{1}{45k^2T^2}$$

$$\left.\left\langle 3\alpha^1_{ij}(M_iM_j - m^1_i\,m^1_j) - \alpha^1_{ii}\left\{M_j^2 - (m^1_j)^2\right\}\right\rangle_o\right] \quad (13)$$

$$B_{IV} = B_1(\bar{\Gamma}) + B_2(\beta,\mu) + B_3(\alpha,a) + B_4(\alpha,\mu) + B_5(\alpha,a^s) + B_6(\alpha,M)$$

Il est intéressant, avant de donner plus de détails sur les deux derniers termes, de préciser leur forme dans le référentiel principal.

Dans l'annexe 10, on montre que dans le référentiel principal :

$$3\,\alpha^1_{ij}\,a^s_{ij} - \alpha^1_{ii}\,a^s_{jj} = 3\alpha_{\alpha\alpha}\,a_{\beta\beta}\left(\cos^2\theta^s_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\right)$$

$\theta^s_{\alpha,\beta}$ étant l'angle formé par l'axe principal α de la molécule 1 et l'axe principal β de la molécule s

$$B_5(\alpha,a^s) = \frac{3\pi\nu}{\lambda\, n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\frac{1}{45kT}\left\langle \sum_{S=2}^{N} 3\alpha_{\alpha\alpha}\,a_{\beta\beta}\left(\cos^2\theta^s_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\right)\right\rangle_o \quad (14)$$

On écrit également pour le dernier terme :

$$B_6(\alpha,M) = \frac{3\pi\nu}{\lambda n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\frac{1}{45k^2T^2}\left\langle 3\,\alpha^1_{ii}\left\{M_i^2 - (m_i^2)^2\right\} - \alpha^1_{ii}\left\{M_j^2 - (m^1_j)^2\right\}\right\rangle_o \quad (15)$$

D'après la définition de $\langle\ \rangle_o$ notée dans l'annexe 9 :

$$\left\langle F(V)\right\rangle_o = \frac{\int_V F(V)\,e^{-U_o/kT}\,dV}{\int_V e^{-U_o/kT}\,dV}$$

On peut imaginer aisément que les termes d'interactions dépendront, par l'intermédiaire de U_o, d'un grand nombre de paramètres moléculaires, et que leur évaluation sera d'une grande complexité Dans la suite du paragraphe, nous examinerons le cas simple de molécules axiales et nous donnerons, après un bref exposé de la mé-

thode de calcul, les expressions de quelques termes d'interactions obtenus par BUCKINGHAM.

3.2. Terme de corrélation angulaire(dans le cas de molécules axiales).

On peut écrire : $\langle F(V)\rangle_o = \frac{1}{V}\int_V F(V).\, d\,V,$

Dans le cas où l'on néglige l'énergie d'intéraction U_o, si $g\,(V,\theta)\,dV$ est la probabilité pour une molécule de se trouver dans le volume dV avec l'orientation θ (l'axe de cette molécule avec l'axe de la molécule 1 fait l'angle θ), le terme B_5 s'écrit alors :

$$B_5=\frac{3\pi V}{\lambda\, n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\frac{1}{45kT}\frac{1}{V}\,3\alpha_{\alpha\alpha}\,a_{\beta\beta}\int_V\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right)g\,(V,\theta)\,dV$$

Ainsi, même dans le cas où on néglige la dépendance angulaire de l'énergie d'intéraction, et quand le corps n'est pas polaire ($B_4=B_6=0$), il existe un terme supplémentaire, non nul, dû aux corrélations angulaires. KIELICH[26] fait également mention de ce terme dans sa théorie.

3.3. Termes d'interactions (dans le cas de molécules axiales).

Comme nous l'avons déjà signalé B_5 et B_6 sont fonctions de l'énergie d'interaction U_o.

BUCKINGHAM[27] démontre que, dans le cas de deux molécules distantes de r et d'orientation respectives θ_1 et θ_2 par rapport à $\vec{r}$, l'énergie d'interaction calculée en coordonnées sphériques (r,θ,ϕ) vaut :

$$U_{12}= 4\,\varepsilon'\left[\left(\frac{r_o}{r}\right)^{12}-\left(\frac{r_o}{r}\right)^{6}\right]+\frac{q_2q_1}{r}+\frac{1}{r^2}\left(q_2\,\mu_1\cos\theta_1+q_1\,\mu_2\cos\theta_2\right)$$

$$+\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}\left(2\cos\theta_1\cos\theta_2+\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi\right)+\frac{1}{2r^3}\Big[\left(q_2\,\Theta_1(3\cos^2\theta_1-1)\right.$$

$$\left.+\,q_1\Theta_2(3\cos^2\theta_2-1)\right]+\frac{3}{2r^4}\Big[\mu_2\Theta_1\left\{\cos\theta_2(3\cos^2\theta_1-1)+2\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\right.$$

$$\left.\cos\phi\right\}+\mu_1\Theta_2\left\{\cos\theta_1(3\cos^2\theta_2-1)+2\sin\theta_1\cos\theta_2\sin\theta_2\cos\phi\right\}\Big]+3\,\frac{\Theta_1\Theta_2}{4r^5}\Big($$

$$16\cos\theta_1\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_2\cos\phi+2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\phi+1-5\cos^2\theta_1-$$

$$5\cos^2\theta_2+17\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\Big)$$

Cette expression de U_{12} met en évidence la dépendance de l'énergie d'intéraction avec :

- Les charges respectives q_1 et q_2 des molécules 1 et 2.

- Les moments μ_1 et μ_2. Signalons que dans le cas de molécules non polaires, μ_1 et μ_2 seront remplacés par les moments induits, fonctions des polarisabilités.

- Les moments quadrupolaires Θ_1 et Θ_2. (Par définition, le moment quadrupolaire Θ d'une molécule d'axe de symétrie z est :

$$\Theta = \frac{1}{r} \sum_i e_i \, (3 z_i^2 - r_i^2)$$

e_i est une charge de la molécule située en (x_i, y_i, z_i)

avec $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$

Le premier terme rend compte des forces à court rayon d'action entre les deux molécules ; ce terme est celui proposé par LENNARD-JONES[66].

Dans ce terme, les paramètres ε' et r_o ont les dimensions d'une énergie et d'une distance, ils sont spécifiques de la molécule(r_o est la distance minimum d'approche des deux molécules en intéraction et ε' est l'énergie électrostatique potentielle correspondant à r_o).

Signalons qu'un développement plus complet du raisonnement conduit à des termes supplémentaires fonctions des moments multipolaires d'ordres plus élevés (moment octopolaire Ω par exemple).

A partir donc de cette expression générale de U_{12} et de la définition de $\langle F(v) \rangle_o$, BUCKINGHAM[27] a calculé certains termes d'interactions particuliers. Il a notamment étudié :

- Le cas de molécules non polaires possédant des forces de dispersion anisotropes (le terme supplémentaire est alors positif et fonction de :

$\gamma_\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$ et de $\gamma_a = a_{zz} - a_{xx}$)

- Le cas de molécules non polaires, non sphériques (le terme supplémentaire est du même type mais dépend en plus d'un paramètre de dimension).

- Le cas de molécules polaires.

- Le cas de molécules non polaires possédant un moment quadrupolaire Θ.

Nous donnerons quelques précisions sur les termes supplémentaires fonctions du moment quadrupolaire car il en sera fait

particulièrement mention dans une discussion ultérieure (paragraphe 3, chapitre IV).

La transformation des termes B_5 et B_6 peut être effectuée de la façon suivante :

Si on considère l'interaction de molécules axiales deux à deux, on démontre dans l'annexe 11 que :

$$\left\langle \sum_{s=2}^{N} 3\,\alpha_{\alpha\alpha}\,a_{\beta\beta}\left(\cos^2\theta^{S}_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\right)\right\rangle_o = 3\,N\gamma_\alpha\gamma_a\left\langle\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right\rangle_o$$

où γ_α et γ_a sont les anisotropies moléculaires respectives

$\gamma_\alpha = (\alpha_{33}-\alpha_{11})$ et $\gamma_a = (a_{33} - a_{11})$ (l'axe 3 est l'axe de symétrie)

et que $\left\langle 3\alpha^1_{ii}\left\{M_i^2 - (m_i^1)^2\right\} - \alpha^1_{ii}\left\{M_j^2 - (m_j^1)^2\right\}\right\rangle_o = N\gamma_\alpha\left\langle 3\,(m_3^{(1)} + m_3^{(2)})^2 + (m^{(1)} + m^{(2)})^2\right\rangle_o$

$m^{(1)}$ et $m^{(2)}$ sont les moments des molécules (1) et (2).

En conséquence, les termes supplémentaires s'écriront :

$$B_5+B_6 = \frac{3\pi\nu}{\lambda\, n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\frac{N\,\gamma\alpha}{45kT}\left[3\,\gamma_a\left\langle\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right\rangle_o + \frac{1}{kT}\left\langle 3\,(m_3^{(1)} + m_3^{(2)})^2 (m^{(1)} + m^{(2)})^2\right\rangle_o\right]$$

Compte tenu de la définition de $\langle F(V)\rangle_o$ mentionnée précédemment, et sachant que U_{12} se réduira aux termes dépendant de r_o, ε' et du moment quadrupolaire Θ, le calcul de B_5 et de B_6 est ramené à une intégration (voir annexe 12) dont le résultat est :

$$B_5 + B_6 = \frac{3\pi\nu}{\lambda\, n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\frac{\pi N\,\gamma_\alpha}{45kT.35V}\left[\frac{128\,\gamma_a\,X(10)\,\Theta^4}{k^2T^2} + \frac{20\,\bar{a}^2\,X(8)\,\Theta^2}{kT}\right] \quad (16)$$

avec $X(n) = \int_o^{\infty} r^{-n}\, e^{-(4\varepsilon'/kT)\left[(r_o/r)^{12}-(r_o/r)^6\right]}\, r^2.dr$

$X_{(n)}$ est une intégrale dépendant des paramètres r_o et ε' mentionnés précédemment. Cette intégrale positive, a été tabulée par POPLE[27] pour diverses valeurs de n.

Nous pouvons remarquer que le terme en $\frac{\Theta^2}{k^2T^2}$ peut être, par l'intermédiaire de γ_α, positif ou négatif, alors que le terme en $\frac{\Theta^4}{k^3T^3}$ est toujours positif.

4. Expression théorique de la variation de l'indice de réfraction due à l'électrostriction :

Le développement théorique exprimant la variation d'indice due à l'électrostriction, a les mêmes fondements que celui de la biréfringence exposé précédemment dans le paragraphe 1. L'expression de la variation d'indice Δn_α dans une direction α est obtenu à partir des relations de LORENTZ-LORENZ.

$$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 1} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left[\frac{<\alpha_\alpha>}{V} - \frac{<\alpha_o>}{V} \right]$$

$<\alpha_\alpha>$ est la polarisabilité optique moléculaire moyenne dans la direction α en présence de E_o.
$<\alpha_o>$ est la polarisabilité optique moléculaire moyenne sans champ.
n_o est l'indice de réfraction correspondant.

On en déduit :

$$n_\alpha - n_o = \Delta n_\alpha = \frac{2\pi(n^2+2)^2}{9n} N \left[\frac{<\alpha_\alpha>}{V} - \frac{<\alpha_o>}{V_o} \right]$$

et d'après (1), en tenant compte de la variation de volume

$$\Delta n_\alpha = \frac{\pi}{n} \frac{(n^2+2)^2}{3} N \left[\frac{\partial^2 \left\{ \frac{<\alpha\alpha>}{V} - \frac{<\alpha_o>}{V_o} \right\}}{\partial E_o^2} \right]_o E_o^2$$

$$\Delta n_\alpha = \frac{\pi}{n} \frac{(n^2+2)^2}{3} N \left[\frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial <\alpha_\alpha>}{\partial E_o^2} \right)_o - \frac{1}{V_o^2} <\alpha\alpha>_o \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2} \right)_o - \frac{2}{V_o^2} \left(\frac{\partial <\alpha_\alpha>}{\partial E_o} \right)_o \left(\frac{\partial V}{\partial E_o} \right)_o \right.$$

$$\left. + \frac{2}{V_o^3} <\alpha_\alpha>_o \left(\frac{\partial V}{\partial E_o} \right)_o^2 \right] E_o^2 \qquad \text{(voir annexe 14).}$$

Or, l'expérience montre que le volume est une fonction quadratique de E_o (cela est d'ailleurs confirmé par la théorie de l'électrostriction).

donc $\left(\frac{\partial V}{\partial E_o} \right)_o = 0$. Deplus $<\alpha_\alpha>_o = <\alpha_o>$

et $$\Delta n_\alpha = \frac{\pi}{n} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \frac{N}{V_o} \left[\frac{\partial^2 <\alpha\alpha>}{\partial E_o^2} - \frac{1}{V_o} <\alpha_o> \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2} \right)_o \right] E_o^2$$

Le premier terme est dû à l'orientation, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 1 de ce chapitre, il est anisotrope car

$$\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp} = n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n = \frac{\pi}{n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{N}{V_o} \left(\frac{\partial^2 <H>}{\partial E_o^2}\right)_o E_o^2 \quad \text{car}$$

$$\left(\frac{\partial^2 <\alpha_{\parallel}>}{\partial E_o^2}\right)_o - \left(\frac{\partial^2 <\alpha_{\perp}>}{\partial E_o^2}\right)_o = \left(\frac{\partial^2 <\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}>}{\partial E_o^2}\right)_o$$

Le second terme, dû à l'électrostriction, est isotrope car la variation de volume est naturellement indépendante de la direction.

La variation d'indice due à l'électrostriction est donc :

$$\Delta n_e = - \frac{\pi}{n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{N}{V_o^2} <\alpha_o> \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2}\right)_o E_o^2$$

Etant donnée la forme quadratique de $V = f(E_o)$, le développement en série de TAYLOR autour du point $E_o = 0$, conduit à :

$$V = V_o + \left(\frac{\partial V}{\partial E_o}\right)_o E_o + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2}\right)_o E_o^2 \text{ , qui se réduit à :}$$

$$V - V_o = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2}\right)_o E_o^2$$

Il vient alors :

$$\Delta n_e = - \frac{2\pi}{n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{N}{V_o^2} <\alpha_o> (V-V_o) \qquad (17)$$

A partir de considérations thermodynamiques, BRUHAT et PAUTHENIER[41] démontrent que la variation de volume due à l'électrostriction est :

$$V-V_o = \frac{\chi V}{24\pi} (\varepsilon_r - 1).(\varepsilon_r + 2). E^2$$

χ est le coefficient de compressibilité adiabatique ou isotherme selon la nature de l'expérience ($\chi = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$, p est la pression régnant dans le diélectrique).

E est le champ électrique régnant à l'intérieur du diélectrique. Les considérations faites dans le paragraphe 1, nous conduisent à assimiler E au champ effectif moyen $E_m = \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2} . E_o$

$$\rightarrow V-V_o = \frac{\chi V}{24\pi} (\varepsilon_r - 1) (\varepsilon_r + 2) \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) E_o^2 \qquad (18)$$

et, compte tenu de la relation de LORENTZ-LORENZ, il vient :

$$\frac{4\pi}{3} \frac{N}{V_o} <\alpha_o> = \frac{n^2-1}{n^2+2} ,$$

D'après (17) et (18), la variation d'indice due à l'électrostriction, vaut :

$$\Delta n_e = \frac{(n^2-1)(n^2+2)(\varepsilon_r-1)(\varepsilon_r+2)}{144\,\pi n}\,\chi.\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)E_o^2 \qquad (19)$$

Cette expression diffère de celle de BRUHAT et PAUTHENIER par le facteur $\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$. La validité de l'expression (19) sera discutée dans le chapitre suivant.

En résumé, nous avons, dans ce chapitre, précisé théoriquement l'influence sur la constante de KERR des phénomènes suivants :

- Hyperpolarisabilité,
- Corrélations angulaires et interactions moléculaires,
- Electrostriction

Nous avons de plus, adopté une expression modifiée de la constante de KERR en tenant compte d'une nouvelle évaluation du champ effectif moyen dans le diélectrique. Nous avons également appliqué cette modification au cas de l'électrostriction.

CHAPITRE IV - Avantages et limites d'application de l'expression théorique modifiée et complétée de la constante de KERR.

Dans ce chapitre, nous mettons en évidence l'amélioration de la concordance entre les résultats expérimentaux et la théorie, obtenue grâce à la nouvelle expression B_{II}, résultant d'une nouvelle évaluation de l'énergie moléculaire d'orientation. L'expression B_{II} n'étant cependant pas suffisante pour obtenir une bonne cohérence dans certains cas, nous discuterons successivement du rôle de l'hyperpolarisabilité, des interactions moléculaires et des polarisabilités électriques en E.K.S.

1. Applications de l'expression modifiée B_{II} de la constante de la constante de KERR.

Nous examinerons successivement les cas suivants :

- L'autocohérence de l'E.K.S. par comparaison des valeurs des constantes molaires des gaz et des solutions.
- La cohérence entre l'E.K.S. et la D.R.D. par comparaison des valeurs du terme d'anisotropie et de l'anisotropie optique moléculaire.
- La cohérence de la B.I. et de la D.R.D. par comparaison des valeurs de l'anisotropie optique moléculaire.
- La variation de la constante de KERR en fonction de la température.

Nous comparons également dans ce paragraphe, les valeurs expérimentales et les valeurs calculées d'après la relation (19)(paragraphe 4 du chapitre III) de la variation d'indice de réfraction due à l'électrostriction.

1.1. Amélioration de l'autocohérence de l'E.K.S.- constantes molaires obtenues à partir des gaz et des solutions.

Nous avons montré, dans le chapitre III, que la nouvelle valeur théorique B_{II} de la constante de KERR se déduit de la valeur classique B_I, de la façon suivante :

$$B_{II} = B_I \; / \; \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

D'après la définition de la constante molaire K_M

$$K_M = \frac{2\pi N}{9} \; (\theta_1 + \theta_2)$$

La valeur de K_M déduite de B_{II} ($K_{M.II}$) se déduira de la valeur classique $K_{M.I}$ comme suit :

$$K_{M\ II} = K_{M\ I} \quad \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

Dans le cas des constantes molaires en solution, $(K_M)_S$ est obtenue à partir de la pente de la courbe $K_M = f(C)$ pour des concentrations très faibles (C est la concentration de la solution et K_M la constante molaire de la solution). Les molécules de soluté étant supposées sans interactions, la constante molaire est proportionnelle à la concentration et la constante $(K_M)_S$ vaut :

$$(K_M)_S = \left(\frac{\partial K_M}{\partial C}\right)_{C \to o} \cdot C_S$$

(C_S est la concentration correspondant au soluté pur).

Dans ces conditions, et étant donnée la relation entre $K_{M\ II}$ et $K_{M\ I}$:

$$(K_{M\ II})_S = (K_{M\ I})_S \cdot \left(\frac{\varepsilon_r^1+2}{3}\right) \qquad (20)$$

ε_r^1 est la constante diélectrique relative du solvant. C'est une relation approximative, car on suppose pour l'établir que, dans le cas des concentrations très faibles, la constante diélectrique des solutions est très peu différente de celle du solvant pur.

Dans le cas de composés non polaires, en solution dans un composé non polaire, l'approximation est très bonne car les constantes diélectriques sont toujours très voisines.

Par contre, dans le cas de composés polaires en solution dans un composé non polaire, l'approximation est moins bonne, car en fait $\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$ doit être remplacé par un facteur plus important. En effet, la constante diélectrique des corps polaires est beaucoup plus grande que celle du solvant non polaire.

Nous avons utilisé l'approximation (20) pour évaluer les constantes molaires $(K_{M\ II})_S$ portées dans le tableau 13.
Dans ce tableau nous avons porté trois séries de valeurs :

- Dans la première colonne : les constantes de KERR molaires déduites des mesures sur les gaz K_{MG} (voir tableau 1).

- Dans la deuxième colonne : les constantes de KERR molaires déduites des mesures sur les solutions dans le tétrachlorure de carbone. Il s'agit des nouvelles valeurs $(K_{M\ II})_S$ déduites de celles du tableau 1 (K_{MS}) par la relation (20). Le solvant étant le tétrachlorure de carbone : ($\varepsilon_r^1 = 2{,}238$), $\frac{\varepsilon_r^1+2}{3} = 1{,}4127$

- Dans la troisième colonne, les valeurs de $(K_{M\ II})_S$ déduites de nos propres mesures.

TABLEAU 13

Constantes de KERR molaires en u.e.s.c.g.s. déduites des mesures sur les gaz (K_{MG}) et déduites des mesures sur les solutions dans le tétrachlorure de carbone $(K_{M\ II})_S$.

(λ = 5460 A°, T = 293°K, P = 760 mm)

a - composés non polaires

Composés	$K_{MG} \cdot 10^{12}$ (STUART)	$(K_{MII})_S\ 10^{12}$ (auteurs)		$(K_{MII})_S\ 10^{12}$
Cyclohexane	1,97	1,40	(a)	
Dioxanne	2,80	1,41	(a)	
Benzène	15,7	10,2	(a)	9,27
Paradichlorobenzène	43,8	31,1	(b)	35,3
Sulfure de carbone	43,9	38,1	(c)	

(a) LEFEVRE[12] (b) OTTERBEIN[15] (c) BRIEGLEB[16]

b - composés polaires

Composés	$K_{MG}\ 10^{12}$	$(K_{MII})_S 10^{12}$		$(K_{MII})_S\ 10^{12}$
Toluène	36	18,1	(a)	16,7
Chloroforme	- 31,6	- 40,3	(a)	
Métadichlorobenzène	116	90,4	(b)	74,8
Orthodichlorobenzène	427	330	(b)	361
Chlorobenzène	190	205	(a)	174
Nitrobenzène	1292	1515	(d)	

(d) STUART[13]

Nous constatons une évidente amélioration de la concordance des valeurs de K_{MG} et de K_{MS} (voir tableau 1). En considérant globalement l'ensemble de ces onze composés, l'écart relatif $\frac{K_{MG} - K_{MS}}{K_{MG}}$ n'est plus que de l'ordre de 20 pour cent, au lieu de 60 pour cent avec l'expression B_I.

Dans le cas des composés polaires, l'écart n'est plus systématiquement positif. Compte tenu de la précision escomptée sur K_{MS} (cinq pour cent dans nos mesures environ) et de celle des mesures de K_{MG} (certainement plus de dix pour cent, bien que les auteurs ne donnent pas de renseignements à ce sujet), il n'est pas déraisonnable d'attribuer les écarts aux erreurs expérimentales dans la plupart des composés polaires du tableau 13.

Dans le cas des composés non polaires, et de façon plus générale dans le cas des composés à biréfringence faible (cas du Toluène) il subsiste un écart systématiquement positif d'autant plus important que la biréfringence est plus faible (cas du cyclohexane et du dioxanne).

1.2. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus en E.K.S. et D.R.D.

En conservant l'approximation classique qui consiste à identifier $\frac{45kT\theta_1}{2}$ à γ^2, nous avons, dans le tableau 14, comparé les valeurs de γ^2 déduites des mesures de D.R.D. (voir tableau 2) aux nouvelles valeurs de $\frac{45kT\theta_1}{2}$ déduites des anciennes (tableau 2) d'après la relation :

$$\left(\frac{45kT\theta_1}{2}\right)_{II} = \left(\frac{45kT\ \theta_1}{2}\right)_{I} \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$$

Cette relation s'établit comme la relation (20) du paragraphe 1.1.

ε_r est la constante diélectrique relative du composé à l'état pur, ou la constante diélectrique du solvant quand il s'agit d'un composé en solution. Dans le cas de nos mesures en solution, la valeur du terme d'anisotropie est déduite directement de la mesure de $(K_{MII})_S$.

TABLEAU 14

Anisotropie optique moléculaire

mesurée en D.R.D. et en E.K.S. (u.e.s. c.g.s.).

(λ = 5460 Å, p = 760 mm, T = 293°K)

Composés	$\gamma^2_{DRD} \cdot 10^{48}$	$(\frac{45kT\theta_1}{2})_{II} \cdot 10^{48}$
Tétrachlorure de carbone	2,22	4,43
Cyclopentane	1,50	3,19
Cyclohexane	1,98	3,53
Cyclooctane	3,20	5,59
Isopropylcyclohexane	4,80	6,40
Dioxanne	2,80	3,43
n pentane	3,03	4,25
n hexane	4,20	5,40
n heptane	6,10	6,33
n octane	7,97	7,35
n nonane	10,3	8,85
n decane	12,8	10,8
n undecane	15,2	12,4
n dodecane	18,2	14,4
n tridecane	21,8	16,1
n tétradecane	24,8	18,5
n pentadecane	28,3	20,2
n hexadecane	33,0	22,6
Benzène	30,5	17,8
Mesitylène	75,5	43,2
Sulfure de carbone	131	82,7

(Suite du tableau 14)

Benzène *	36	20,4
Mésitylène *	58,7	38,9
Paraxylène *	51,5	34,8
Paradichlorobenzène *	120	83,7
Paradibromobenzène *	173	113
Hexamethylbenzène *	85	62,3
Diphenyl *	208	137
Naphtalène *	195	141
Dibenzyle *	149	90
Phenantrène *	565	362
Anthracène *	954	585

* Composés mesurés en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Dans la figure 16, nous avons porté les écarts relatifs entre γ^2 et le terme d'anisotropie de l'E.K.S. en fonction de γ :

$$\left(\frac{\gamma^2 - \frac{45kT\theta_I}{2}}{\gamma^2}\right) = f(\gamma)$$

- Les ronds vides correspondent aux écarts observés avec l'expression classique B_I.

- Les ronds pleins correspondent aux écarts observés avec la nouvelle expression B_{II}.

Il est incontestable que pour les composés dont l'anisotropie γ est supérieure à 6 $\mathring{A}^3$, c'est-à-dire pour la majorité des composés, l'accord entre D.R.D. et E.K.S. est nettement amélioré. En effet, l'écart relatif n'est plus que de l'ordre de - 40 pour cent au lieu de - 60 pour cent.

Cependant, l'accord est loin d'être satisfaisant car, systématiquement $\frac{45kT\theta_I}{2}$ est supérieur à γ^2 dans le cas des anisotropies inférieures à 6 $\mathring{A}^3$ (dans le cas du tétrachlorure de carbone, l'écart atteint + de 100 pour cent. Dans le cas des anisotropies plus élevées, $\frac{45kT\theta_I}{2}$ est systématiquement plus faible. Il n'est donc pas possible d'expliquer ces anomalies par l'imprécision des résultats expérimentaux.

Ecarts relatifs entre l'anisotropie optique moléculaire mesurée en D.R.D. et le terme d'anisotropie mesuré en E.K.S.

- Nouvelle expression (B_{II})
- Expression classique (B_{I})

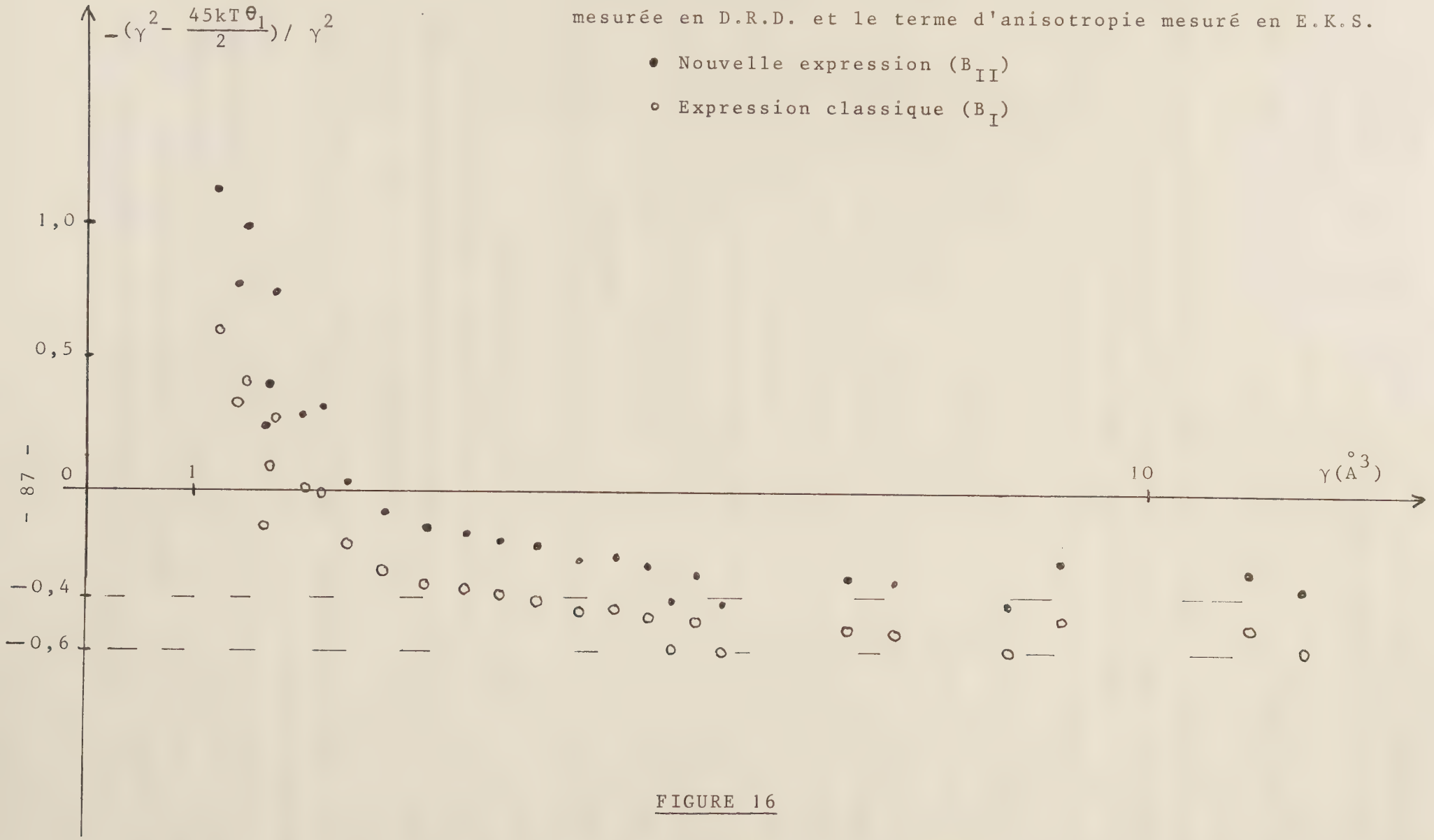


FIGURE 16

1.3. Cohérences des mesures de B.I. et de D.R.D.

Les mesures effectuées par LALANNE et MARTIN[17] en B.I. ont montré que l'utilisation de l'expression B_{II} conduisait à un accord satisfaisant entre les valeurs de l'anisotropie déduites des mesures de B.I. et celles déduites des mesures de D.R.D.

Dans le tableau 15 sont portés les résultats obtenus par LALANNE et MARTIN sur quelques composés organiques purs.

TABLEAU 15

Anisotropie optique moléculaire déduite des mesures de B.I.* ($\gamma^2_{B.I.}$) et déduites des mesures de D.R.D. ($\gamma^2_{D.R.D.}$) (u.e.s. c.g.s.)

(λ = 5461 Å, p = 760 mm, T = 293° K)

Composés	$\gamma^2_{B.I.} \cdot 10^{48}$	$\gamma^2_{D.R.D.} \cdot 10^{48}$
Tétrachlorure de carbone	2,2 ± 0,5	1,57 ± 0,01***
Chloroforme	10 ± 3	7,76 ± 0,07
Fréon 113	12 ± 3	9,81 ± 0,09
Benzène	30,5 **	30,5
Toluène	52 ± 15	48,2 ± 0,4
Mesitylène	73 ± 15	75,5 ± 0,7
Sulfure de carbone	126 ± 21	131 ± 1
Nitrobenzène	184 ± 28	201 ± 4

* : Les mesures de B.I. ont été effectuées avec les longueurs d'onde suivantes :

- Pour le faisceau LASER intense : 10.600 Å
- Pour le faisceau d'analyse : 5300 Å dans le cas du tétrachlorure de carbone et du fréon 113 et 6328 Å dans les autres cas.

** : Le calcul de $\gamma^2_{B.I.}$ est fait en prenant pour référence la valeur $\gamma^2 = 30,5.10^{-48}$ pour le benzène.

*** : La valeur $\gamma^2_{D.R.D.} = 1,57.10^{-48}$ du tétrachlorure de carbone (au lieu de 2,22 du tableau précédent) est une valeur récemment mesurée[17].

Les mesures de B.I. et de D.R.D. sont compatibles et les écarts observés sont imputables à l'imprécision des mesures de B.I. Dans le cas du tétrachlorure de carbone, KIELICH, LALANNE et MARTIN[17] attribuent l'écart entre les deux valeurs de l'anisotropie à l'existence d'une hyperpolarisabilité non négligeable dans le cas de la B.I.

1.4. Variation de la constante de KERR en fonction de la température.

Dans ce paragraphe, nous mentionnons les résultats de nos mesures de constante de KERR en fonction de la température. Nous montrons leur imprécision et nous mettons en évidence le désaccord entre les variations expérimentales et théoriques de la constante de KERR en fonction de la température.

(L'appareillage et la méthode qui nous ont permis de mesurer la constante de KERR statique en fonction de la température, sont décrits dans le chapitre I).

Dans le tableau 16 nous avons porté les variations relatives $\frac{\Delta B}{B_{293}}$ de la constante de KERR correspondant à une élévation de température de $\Delta T = + 1°K$ (B_{293} est la constante de KERR à 293°K).

Nous avons admis dans le domaine des températures expérimentales utilisées ($273°K \leqslant T \leqslant 273°K$) que la variation était linéaire, aux erreurs expérimentales près. Dans ce tableau, nos mesures sont comparées à celles de différents auteurs. Dans la dernière colonne sont portées les moyennes des différentes valeurs de chaque ligne.

TABLEAU 16

Variations relatives de la constante de KERR statique ($\frac{\Delta B}{B_{293}} .10^4$)

Pour $\Delta T = + 1°K$ (P = 760 mm).

Composés	(19) CHAMPION	(67) BERGHOLM	(68) LUSTKY	(18) HELLWARTH	(69) LYON	nos mesures	valeurs moyennes
Cyclohexane						- 16,5	- 16,5
Tétrachlorure de carbone	- 10,2			- 15,3		- 33,0	- 19,5
Dioxanne						- 9,2	- 9,2
n hexane	- 18,0					- 55,9	- 36,9

TABLEAU 16 (suite).

Composés	CHAMPION	BERGHOLM	LUSTKY	HELLWARTH	LYON	nos mesures	valeurs moyennes
n heptane	- 18,8					- 46,7	- 32,8
n tridecane	- 41,3					- 44,5	- 42,9
Benzène	- 19,4			- 51,5		- 49,7	- 40,0
Sulfure de carbone	- 43,7	- 57,5			-28,7		- 43,3
Nitrobenzène		- 144	- 77,8				- 111
Toluène						- 51,8	- 51,8

Ce tableau met en évidence l'irrégularité des résultats obtenus. En effet, il est rare que la coïncidence entre les mesures de deux auteurs soit bonne et même acceptable. Dans de nombreux cas, ces valeurs varient du simple au double.

Nous avons effectué la moyenne des différentes valeurs de $\frac{\Delta B}{B_{293}}$ et il semble qu'au dessous d'une certaine valeur de la constante de KERR (cas des cinq premiers composés du tableau) la variation relative soit inférieure à celle des autres composés de constantes plus élevées (les composés polaires mis à part). Nous avons précisé cette première constatation en comparant la moyenne $(\frac{\Delta B}{B_{293}})_m$ à la valeur théorique $(\frac{\Delta B}{B_{293}})_{th}$ dans le cas des composés non polaires (nous avons assimilé le toluène à ce cas en raison de son faible moment permanent et de la grande imprécision des mesures).

L'expression de la constante de KERR peut s'écrire sous la forme (d'après l'approximation classique du terme d'anisotropie)

$B_{II} = C\ A\ (T).\ \gamma^2$

$C = \frac{2\ \pi\ N}{405\ \lambda Mk}$ est indépendant de la température

$A\ (T) = \frac{(n^2+2)^2\ \ (\varepsilon_r+2)\ d}{nT}$ dépend de T par l'intermédiaire de n, ε_r, d et T.

On en déduit :

$$\frac{dB_{II}}{B_{II}} = \frac{dA(T)}{A(T)} + \frac{d\gamma^2}{\gamma^2}$$

que l'on peut transposer en se reportant aux variations expérimentales :

$$\left(\frac{\Delta B}{B_{293}}\right)_{th} = \frac{\Delta A(T)}{A_{293}} + \frac{\Delta \gamma^2}{\gamma^2_{293}}$$

Dans le tableau 17 nous avons porté les valeurs [70] mesurées de d, ε_r et n pour les deux températures $T_1 = 293°K$ et $T_2 = 333°K$.

Nous en avons déduit les valeurs $A_{(293)}$ et $A_{(333)}$ ainsi que $\frac{\Delta A(T)}{A_{(293)}}$ correspondant à $\Delta T = 1°K$.

TABLEAU 17

Valeurs de $\frac{\Delta A(T)}{A_{(293)}}$ pour $\Delta T = 1°K$ (P = 760 mm, λ = 5460 Å).

Composés	d_1	ε_{r_1}	n_1	$A_{T_1} \cdot 10^2$	d_2	ε_{r_2}	n_2	$A_{T_2} 10^2$	$\frac{\Delta A(T)}{A_{(293)}} \cdot 10^4$
Cyclo-hexane	0,7707	2,023	1,4292	12,10	0,7488	1,959	1,4078	10,03	- 42,8
Tétrachlo-rure de carbone	1,5939	2,236	1,4631	27,01	1,5163	2,160	1,4391	21,81	- 48,1
hexane	0,6595	1,888	1,3781	9,66	0,6280	1,827	1,3601	7,86	- 46,6
heptane	0,6838	1,917	1,3893	10,16	0,6493	1,860	1,3686	8,25	- 47,0
tride-cane	0,7531	2,021	1,4446	11,95	0,7268	1,973	1,4278	9,91	- 42,7
Benzène	0,8790	2,282	1,5052	15,53	0,8357	2,202	1,4787	12,50	- 48,8
Sulfure de carbone *	1,2779	2,668	1,6450	28,37	1,2330	2,587	1,6200	23,86	- 53,0
Toluène	0,8670	2,393	1,5006	15,66	0,8300	2,300	1,4727	12,64	- 48,2
	$T_1 = 293°K$				$T_2 = 333°K$				

* $T_1 = 283°K$ et $T_2 = 313°K$.

Dans le tableau 18 nous avons comparé $(\frac{\Delta B}{B_{293\ m}})$ à $(\frac{\Delta B}{B_{293\ th}})$, $\frac{\Delta \gamma^2}{\gamma^2_{293}}$ est déduit des mesures de D.R.D. ou des mesures de B.I. Nous avons également porté les valeurs des constantes B mesurées en E.K.S. (nos mesures) et celles de γ^2 mesurées en D.R.D.[14]

TABLEAU 18

Variations relatives expérimentales et théoriques de la constante de KERR en fonction de la température (u.e.s. c.g.s.).

(ΔT = 1 K, P = 760 mm).

Composés	$B.10^9$	$\gamma^2.10^{48}$	$\frac{\Delta A(T)}{A_{293}}.10^4$	$\frac{\Delta \gamma^2}{\gamma^2_{293}}.10^4$	$(\frac{\Delta B}{B_{293\ th}}).10^4$	$(\frac{\Delta B}{B_{293\ m}}).10^4$
Cyclohexane	6,25	1,98	- 42,8	0 (a)	- 42,8	- 16,5
Tétrachlorurure de carbone	9,49	2,22	- 48,1	0 (a)	- 48,1	- 19,5
n hexane	7,13	4,20	- 46,6	- 9,7 (c)	- 56,3	- 36,9
n heptane	7,73	6,10	- 47,0	- 26,7 (a)	- 83,7	- 32,8
n tridecane	12,5	21,8	- 42,7	- 33 (a)	- 75,7	- 42,9
Benzène	43,0	30,5	- 48,8	+ 42,3 (b)	- 6,5	- 40,0
Sulfure de carbone	350	131	- 53,0	+ 5,7 (b)	- 47,3	- 43,3
Toluène	83	43,5	- 48,2	+ 4,8 (b)	- 43,4	- 51,2

(a) : déduit des mesures de D.R.D.[14]. (b):déduit des mesures de B.I.[17]. (c):dans le cas du n hexane, nous avons supposé la variation $\frac{\Delta \gamma^2}{\gamma^2_{(293)}}$ identique à celle mesurée par MAELSTAFF[14] sur le n pentane.

La précision des valeurs de $\frac{\Delta \gamma^2}{\gamma^2_{293}}$ est sans doute du même ordre de grandeur que celle de $\frac{\Delta B}{B_{293}}$. Cependant on peut remarquer, sans ambigüité que, dans le cas des faibles anisotropies, la variation relative expérimentale de la constante de KERR est systémati-

quement plus faible que la variation relative théorique. Par contre, dans le cas d'anisotropies plus importantes, l'écart peut être positif ou négatif.

Cette constatation montre l'insuffisance de l'expression B_{II} qui ne rend pas compte des variations de la constante de KERR en fonction de la température. Ce fait sera discuté dans le paragraphe 2, qui traite du rôle de l'hyperpolarisabilité en E.K.S.

1.5. Valeurs expérimentales et théoriques de la variation d'indice de réfraction due à l'électrostriction.

Dans ce paragraphe, nous mettons en évidence, l'amélioration des résultats obtenus en calculant la variation d'indice due à l'électrostriction avec l'expression théorique (19), conséquence directe de la nouvelle évaluation de l'énergie moléculaire d'orientation (paragraphe 4, chapitre III).

A la suite des travaux de PAUTHENIER[41], MINARD[4] a effectué, en 1962, une série d'études sur l'électrostriction à l'aide d'un appareillage perfectionné inspiré de celui de PAUTHENIER. Il a notamment mesuré la variation d'indice due à l'électrostriction sur trois composés. En comparant les valeurs obtenues (Δn_{exp}) aux valeurs théoriques (Δn_p) données par la théorie adiabatique de PAUTHENIER et BRUHAT[41], il constate un écart systématique anormal.

Dans le tableau 19 nous avons porté ces deux séries de valeurs et nous avons ajouté les valeurs théoriques obtenues avec l'expression (19) (Δn_{th}); Δn_{th} se déduit de Δn_p d'après la relation :

$$\Delta n_{th} = \Delta n_p \cdot \left(\frac{\varepsilon_r + 2}{3}\right)$$

(N.B. : la valeur Δn_p est calculée en tenant compte d'une correction de température [41]).

TABLEAU 19

Variation d'indice expérimentale et théorique due à l'électrostriction (λ = 5890 Å, T = 298°K, p = 1 atm.).

Composés	E (V/cm)	ε_r	$\Delta n_{exp} \cdot 10^7$	$\Delta n_p \cdot 10^7$	$\Delta n_{th} \cdot 10^7$
Tétrachlorure de carbone	62.000	2,238	2,36	1,06	1,50
Benzène	58.000	2,284	1,80	0,80	1,14
Sulfure de carbone	70.000	2,641	4,60	2,00	3,09

Bien que l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales reste trop important pour être expliqué par les incertitudes expérimentales, on constate la nette amélioration des valeurs de Δn_{th} par rapport aux valeurs de Δn_p. Cela tend à confirmer la validité de l'expression du champ effectif E_m que nous avons adoptée.

En conclusion, les améliorations apportées par l'utilisation de l'expression B_{II} de la constante de KERR nous ont conduit à adopter cette expression dans nos études d'E.K.S. Nous avons cependant constaté d'importantes anomalies, que nous allons tenter d'expliquer dans les paragraphes suivants.

2. Contribution de l'hyperpolarisabilité en effet KERR statique.

Il n'existe pas, à notre connaissance et dans le cas des fluides denses, de technique expérimentale permettant de déduire directement la valeur des termes d'hyperpolarisabilité à partir de l'effet KERR. On admet, à priori, leur existence et on les cacule par fractionnement à partir des valeurs expérimentales de la constante de KERR. Nous montrerons dans un premier paragraphe comme on peut déduire $\overline{\beta}$ et $\overline{\Gamma}$ à partir de la constante de KERR et nous mentionnerons ensuite les résultats obtenus par différents chercheurs.

2.1. Détermination des termes d'hyperpolarisabilité à partir des mesures d'effet KERR.

L'expression théorique de la constante de KERR que nous avons obtenue en tenant compte des termes d'hyperpolarisabilité est (voir paragraphe 2, chapitre III)

$$B_{III} = \frac{3\pi\nu}{\lambda n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\left(10\,\overline{\Gamma} + \frac{20\,\overline{\beta}\mu}{135kT} + \frac{\Theta_1}{45kT} + \frac{\Theta_2}{45k^2T^2}\right)$$

soit

$$B_{III} = C_o\,\overline{\Gamma} + C_1\,\frac{\overline{\beta}\,\mu}{T} + C_2\,\frac{\Theta_1}{T} + C_3\,\frac{\Theta_2}{T^2}$$

Dans le cas des composés non polaires,

$$B_{III} = C_o\,\overline{\Gamma} + C_2\,\frac{\Theta_1}{T}$$

L'intersection avec l'axe des ordonnées de la droite $B=f\left(\frac{1}{T}\right)$ donnera la valeur de $C_o\,\overline{\Gamma}$. Si la molécule possède un centre de symétrie $\Theta_1 = 0$ et $C_o\,\overline{\Gamma}$ représente la constante de KERR totale.

Dans le cas des composés polaires, on ne peut déduire $\overline{\beta}$ et $\overline{\Gamma}$ aussi simplement et on doit avoir recours à certaines approximations. Dans une étude sur des dérivés halogènes du méthane, BUCKINGHAM[27] procède comme suit : il déduit $C_o\,\overline{\Gamma}$ des valeurs mesurées sur $C\,H_4$ et

CX_4 (X est l'atome d'halogène) en admettant l'additivité des hyperpolarisabilités $\overline{\Gamma}$ de liaison.

$$\overline{\Gamma}\ (CH_nX_{4-n}) = \frac{1}{4}\left[\ n\overline{\Gamma}\ (CH_4) + (4-n)\ \overline{\Gamma}(CX_4)\right]$$

L'intersection avec l'axe des ordonnées de la droite $(B-C_o\ \overline{\Gamma})T$ donne la valeur $C_1\ \overline{\beta}\ \mu + C_2\ \Theta_1$ d'où l'on déduira $\overline{\beta}$ connaissant Θ_1 et μ.

2.2. Valeurs des termes d'hyperpolarisabilité obtenues par différentes méthodes :

Dans le tableau 20, nous avons porté les valeurs de $\overline{\Gamma}$ obtenues en E.K.S. par différents auteurs et celles obtenues à partir de méthodes optiques.

En ce qui concerne les valeurs déduites des mesures d'E.K.S., BUCKINGHAM[27] et LEFEVRE[12] ont utilisé la méthode décrite précédemment.

Par contre, CHAMPION[19] calcule $\overline{\Gamma}$ en attribuant la différence observée entre $(\frac{\Delta B}{B})_{th}$ et $(\frac{\Delta B}{B})_{exp}$ à l'hyperpolarisabilité (voir paragraphe 1.4 du chapitre IV) ; il calcule $(\frac{\Delta B}{B})_{th}$ à partir de la théorie de GANS[8].

Les valeurs déduites de méthodes optiques sont de deux sortes:

- Celles de KIELICH[26], LALANNE et MARTIN[17] sont obtenues en comparant la valeur de l'anisotropie optique moléculaire γ^2 mesurée en D.R.D. et celle mesurée en B.I. La différence est attribuée à l'hyperpolarisabilité de second ordre (la valeur de LALANNE et MARTIN est déduite de $\gamma^2_{B.I.} - \gamma^2_{D.R.D.} = 0{,}63.10^{-48}$ u.e.s. c.g.s. voir tableau 15).

- Celles de HAUCHECORNE[71] sont obtenues par des mesures d'interactions lumineuses utilisant un champ LASER très intense comme en B.I.

TABLEAU 20

Valeurs du terme d'hyperpolarisabilité de second ordre, mesurées par différentes méthodes ($\overline{\Gamma}\ .10^{36}$ u.e.s. c.g.s.).

	Effet KERR statique			Méthodes optiques		
Composés	(12) LEFEVRE	(19) CHAMPION	(27) BUCKINGHAM	(26) KIELICH	(17) LALANNE et MARTIN	(71) HAUCHECORNE
Méthane			1,5			0,4
Trifluoro-méthane			0,92			0,23
Tétrachlorurure carbone	12et28	9		2,1	3,3	2,1
Benzène		- 17	6,5			
Sulfure de carbone		36	57			1,7

Les valeurs de $\overline{\Gamma}$ obtenues en E.K.S. sont beaucoup plus élevées que celles obtenues par les méthodes optiques. De plus, alors que les valeurs déduites des méthodes optiques semblent cohérentes, celles déduites de l'E.K.S. sont incohérentes. Ces anomalies s'expliquent aisément par le caractère aléatoire de la détermination de $\overline{\Gamma}$ à partir de l'E.K.S.

Nous avons montré dans le paragraphe 1.4. que les mesures de la constante de KERR en fonction de la température étaient très imprécises (voir tableau 16). Ceci est également le cas des mesures de γ^2 en fonction de la température. Les trois auteurs cités dans le tableau 20 à propos de l'E.K.S. utilisent non seulement des valeurs de $(\frac{\Delta B}{B})$ différentes, mais aussi des valeurs de $\frac{\Delta\gamma^2}{\gamma^2}$ différentes. Cela suffit amplement à expliquer les grandes différences entre les valeurs de $\overline{\Gamma}$ obtenues à partir de l'E.K.S. Dans le cas du tétrachlorure de carbone, CHAMPION utilise la valeur $(\frac{\Delta B}{B})_{exp} = - 10,2.10^{-4}$ (tableau 16) et trouve $\overline{\Gamma} = 9.10^{-36}$ (u.e.s. c.g.s.). Il est certain qu'en prenant la valeur expérimentale moyenne $(\frac{\Delta B}{B})_m = - 19,5.10^{-4}$ on devrait trouver avec la méthode de CHAMPION une valeur plus proche de celles des méthodes optiques.

Dans le cas des molécules possédant un centre de symétrie, comme le tétrachlorure de carbone, il n'est possible d'attribuer la totalité de la biréfringence à l'hyperpolarisabilité, que dans le cas des gaz. En effet, les mesures de D.R.D. ont révélé une anisotropie importante de cette molécule à l'état liquide, anisotropie

qui ne peut s'expliquer par l'hyperpolarisabilité en raison des faibles champs électriques mis en jeu (champs de sources lumineuses ordinaires).

En conclusion, il semble qu'aucune valeur cohérente de $\overline{\Gamma}$ ou de $\overline{\beta}$ ne puisse actuellement être déduite des mesures d'E.K.S., en raison notamment, de l'imprécision des mesures de B en fonction de la température.

Cependant, les mesures optiques ont montré l'existence d'une hyperpolarisabilité non négligeable dans le cas de composés faiblement anisotropes. Ce fait confirme nos observations du paragraphe 1.4; en effet, l'existence d'un terme positif indépendant de la température, diminue la valeur théorique $(\frac{\Delta B}{B})_{th}$ (calculée sans tenir compte de $\overline{\Gamma}$) et peut expliquer les écarts systématiques observés dans le cas de faibles anisotropies.

De plus, l'existence de ce terme d'hyperpolarisabilité, améliore la concordance des valeurs de l'anisotropie optique moléculaire déduites des mesures d'E.K.S. et de celles de D.R.D.: en admettant pour $\overline{\Gamma}$ la valeur moyenne $2,5 \cdot 10^{-36}$ u.e.s. c.g.s. pour le tétrachlorure de carbone on diminue de 20 pour cent environ la valeur de $\frac{45kT\Theta_1}{2}$ déduite de l'E.K.S. Malgré cette amélioration, l'écart $\frac{\gamma^2 - \frac{45kT\Theta_1}{2}}{\gamma^2}$ reste considérable (60 pour cent dans le cas du tétrachlorure de carbone). L'expression théorique B_{III} ne peut rendre compte de toutes les anomalies déjà signalées.

3. Contribution des interactions moléculaires en effet KERR statique.

Dans le cas des liquides purs, le rôle des intéractions moléculaires n'est pas négligeable. On doit alors tenir compte des termes d'interaction B_5 et B_6 détaillés dans le paragraphe 3 du chapitre III. Comme nous l'avons déjà signalé, les travaux théoriques les plus intéressants concernant ces termes d'interaction, sont dus à BUCKINGHAM[27] et KIELICH[26].

Dans le tableau 21, nous avons comparé les constantes de KERR molaires que nous avons mesurées sur les liquides purs K_{ML} et celles que nous avons mesurées en solution dans le tétrachlorure de carbone K_{MS} pour quelques composés organiques. $K_{ML} - K_{MS}$ donne la valeur des termes d'interactions dans le liquide pur. Nous avons mentionné dans la dernière colonne, le rapport $\frac{K_{ML} - K_{MS}}{K_{ML}}$ qui exprime le pourcentage du terme d'interaction dans la constante de KERR.

Les valeurs de K_M sont calculées à partir des valeurs mesurées de B selon la nouvelle expression théorique B_{II}.

TABLEAU 21

Contribution à la constante de KERR molaire des interactions moléculaires dans les liquides purs (u.e.s. c.g.s.).

(λ = 5460 Å, T = 298°K, p = 1 atm.).

Composés	$K_{ML} \cdot 10^{12}$	$K_{MS} \cdot 10^{12}$ solvant = tétrachlorure de carbone	$\frac{K_{ML}-K_{MS}}{K_{ML}} \cdot 10^2$
n hexane	2,45	2,67	- 9
n heptane	2,88	3,50	- 21
n octane	3,34	3,06	+ 8
n nonane	4,02	4,28	- 6
n decane	4,90	4,65	+ 5
n tridecane	7,33	5,98	+ 18
n tétradecane	8,42	7,54	+ 10
n pentadecane	9,18	6,49	+ 29
Benzène	8,10	9,27	- 14
Toluène	18,2	16,7	+ 8

La contribution des interactions dans le liquide pur atteint plus de 20 pour cent de la valeur totale de la biréfringence observée dans les composés du tableau 21. Cette contribution peut être positive ou négative. Il est certain qu'elle dépend fortement de la nature du solvant, comme nous l'avons montré en comparant dans le tableau 22, les valeurs de K_{MS} mesurées dans le tétrachlorure de carbone et dans le cyclohexane.

TABLEAU 22

Comparaison des constantes de KERR molaires mesurées dans deux solvants différents (u.e.s. c.g.s.).

(λ = 5460 Å, T = 298°K, p = 1 atm).

Composés	Solvant = tétrachlorure de carbone. $K_{MS} \cdot 10^{12}$	Solvant = cyclohexane $K_{MS} \cdot 10^{12}$
n hexane	2,67	2,31
n heptane	3,50	2,48
n octane	3,06	2,16
n nonane	4,28	2,47
n decane	4,65	2,99
n tridecane	5,98	5,41
n tétradécane	7,54	5,38
n pentadecane	6,49	6,13

La contribution due aux interactions est systématiquement plus importante dans le cyclohexane que dans le tétrachlorure de carbone (dans le cas des alcanes normaux étudiés). Cela prouve l'existence d'un effet de solvant non négligeable. Cet effet de solvant est d'ailleurs probablement à l'origine des écarts observés entre les valeurs de K_M déduites des mesures sur les gaz et de celles déduites des mesures en solution, pour les corps faiblement anisotropes.(voir tableau 13).

Cependant, cet effet ne peut expliquer les écarts entre $\gamma^2_{D.R.D.}$ et $\frac{45kT\Theta_1}{2}$ (voir tableau 14). En effet, sur le plan théorique, il est logique d'admettre que les phénomènes d'interactions, dépendant de la nature du composé étudié, interviennent de façon identique en D.R.D. et en E.K.S. dans le cas des composés non polaires. Les mesures expérimentales confirment ce fait.

Dans le cas du n hexane, l'écart $(\gamma^2 - (\frac{45kT\Theta_1}{2}) / \gamma^2$ vaut - 0,29 (tableau 14) dans le liquide pur. D'après les mesures de CLEMENT[14] et nos mesures consignées dans les tableaux 20 et 21, cet

écart vaut - 0,41 en solution dans le tétrachlorure de carbone et - 0,32 dans le cyclohexane (les différences de valeurs s'expliquent essentiellement dans ce cas, par l'imprécision des mesures).

Dans le cas du benzène, l'écart est + 42 dans le liquide pur et de + 0,43 en solution dans le tétrachlorure de carbone (tableau 14).

D'autre part, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3 du chapitre III, les termes d'interaction sont fonction de la température. Il est donc possible de rendre compte partiellement, des variations de la constante de KERR en fonction de la température, grâce à ces termes d'interaction.

Ainsi KIELICH[26] attribue la différence entre $(\frac{\Delta B}{B})_{exp}$ et $(\frac{\Delta B}{B})_{th}$ (voir tableaux 16 et 18), dans les cas du benzène et du sulfure de carbone, à l'existence d'un terme supplémentaire dû au moment quadrupolaire. Ce terme est de la forme :

$$B_\Theta = \frac{F.\gamma_\alpha \Theta^2}{T^2}$$ (F est un coefficient positif).

Le terme B_Θ calculé par KIELICH est relativement important puisqu'il atteint - 0,30 B dans le cas du benzène et + 0.13 B dans celui du sulfure de carbone.

Pour diverses raisons que nous allons énumérer, nous pensons cependant, que la contribution due au moment quadrupolaire, est en réalité beaucoup plus faible.

Les valeurs expérimentales $(\frac{\Delta B}{B})_{exp}$ de CHAMPION que KIELICH utilise comme vérification de ses valeurs théoriques, sont très aléatoires (voir paragraphe 1.4.) notamment en ce qui concerne le benzène (voir tableau 16).

Les valeurs du moment quadrupolaire Θ que KIELICH utilise dans ses calculs, sont sans doute très incertaines. Pour le sulfure de carbone, par exemple, il prend : $\Theta = 9.10^{26}$ u.e.s.c.g.s., alors que BUCKINGHAM[27] propose comme valeur probable : $\Theta = -2.10^{-26}$ u.e.s.c.g.s.

Sur le plan théorique, le terme proposé par BUCKINGHAM[27], que nous avons étudié au paragraphe 3 du chapitre III (relation 16), est très différent de B_Θ. En fait d'après BUCKINGHAM, le terme B_Θ ne constitue qu'une partie (la plus faible) du terme d'interaction quadrupolaire. La partie essentielle est de la forme :

$$B'_\Theta = G \frac{\gamma_\alpha \gamma_a \Theta^4}{T^3}$$ (G est positif) contrairement à B_Θ, ce terme est toujours positif.

Enfin, d'après le tableau 21, la totalité des termes d'interaction correspond à - 0,14 B dans le liquide pur, alors que B_Θ vaut - 0,30 B.

En conclusion, nous venons de montrer qu'il n'est pas possible de rendre compte, à l'aide des seuls phénomènes d'interactions moléculaires, des écarts observés en comparant les résultats donnés en E.K.S. à ceux donnés en D.R.D.

4. Les polarisabilités électriques moléculaires en effet KERR statique .

L'expression théorique de la polarisabilité électrique est :

$$a_{ij} = \alpha^E_{ij} + \alpha^A_{ij}$$

α^E_{ij} (= α_{ij}) est la polarisabilité optique de la molécule ; elle correspond à la contribution électronique de la polarisabilité électrique totale.

α^A_{ij} est la polarisabilité atomique de la molécule ; elle rend compte du déplacement des atomes dans le champ électrique.

D'après l'approximation classique, on admet que α^A_{ij} est négligeable à cause de la faible mobilité des atomes par rapport à celle des électrons.

Cet argument semble trouver sa justification expérimentale quand on compare les polarisabilités moyennes $\bar{\alpha}$ et $\bar{a}$ déduites des relations de LORENTZ-LORENZ et de CLAUSIUS-MOSSOTTI, pour les composés non polaires.

En effet, les écarts observés entre $\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$ et $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ mesurés sont faibles, comme le montre le tableau 23.

TABLEAU 23

Ecarts relatifs $\frac{\bar{a} - \bar{\alpha}}{\bar{a}}$ dans quelques composés organiques ($T = 298°K$, $p = 1$ atm.).

Composés	$A(\varepsilon_r) = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$	$A(n^2) = \frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\bar{a} - \bar{\alpha}}{\bar{a}} = \frac{A(\varepsilon_r) - A(n^2)}{A(\varepsilon_r)}$ en %
Cyclohexane	0,2542	0,2565	- 0,9
Tétrachlorure de carbone	0,2921	0,2731	+ 6,5
Benzène	0,2997	0,2941	+ 1,9
Paradibromobenzène	0,3303	0,3081	+ 6,7
Paraxylène	0,2974	0,2920	+ 1,8
Sulfure de carbone	0,3535	0,3567	- 0,9

S'il est légitime d'affirmer que la contribution de α^A_{ij} est faible pour les valeurs moyennes de $\bar{a}$, il n'est pas légitime par contre, d'écrire : $\frac{\alpha_{ii}}{a_{ii}} = 1$ ou $\frac{\alpha_{ii}}{a_{ii}} = \frac{n^2-1}{\varepsilon_r - 1}$ (approximation de GANS[8]).

α_{ii} et a_{ii} sont les polarisabilités principales selon l'axe i.

Il n'est donc pas légitime d'en déduire :

$$\frac{45kT\Theta_1}{2} = \gamma^2 \qquad \text{(approximation classique)}$$

ou

$$\frac{45kT\Theta_1}{2} = \left(\frac{n^2-1}{\varepsilon_r - 1}\right) \cdot \gamma^2 \qquad \text{(LEFEVRE[12])}$$

En effet, rien ne permet d'établir la proportionnalité de α_{ii} et de a_{ii}, car l'égalité

$\frac{\alpha_{11}+\alpha_{22}+\alpha_{33}}{a_{11}+a_{22}+a_{33}} = k$, n'implique pas le proportionnalité traduite par

$$\frac{\alpha_{11}}{a_{11}} = \frac{\alpha_{22}}{a_{22}} = \frac{\alpha_{33}}{a_{33}} = k$$

Dans le cas d'une molécule diatomique, comme le signale BUCKINGHAM[27], une modification de la liaison peut entraîner une variation de $\alpha_{\parallel}^{E}$ et de $\alpha_{\perp}^{E}$ (qui dépendent de l'environnement électronique) sans affecter $\alpha_{\parallel}^{A}$ et $\alpha_{\perp}^{A}$ si la position des atomes est inchangée.

Dans le cas de la molécule d'hydrogène, nous avons noté (paragraphe 4, chapitre II) les travaux théoriques de KOLOS et WOLNIEWICZ[62] sur les polarisabilités électriques $a_{\parallel}$ et $a_{\perp}$ et ceux de VICTOR, BROWNE et DALGARNO[63] sur les polarisabilités optiques $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$. D'après leurs calculs, l'anisotropie électrique $\gamma_a = a_{\parallel} - a_{\perp}$ est plus faible (environ trois pour cent) que l'anisotropie optique.

Ces résultats ne peuvent cependant, constituer une preuve irréfutable en raison de la faible différence calculée.

Sur le plan expérimental, les travaux de NAJIM[72] sur des mesures d'effet KERR en hyperfréquence, ont montré que la constante de KERR du sulfure de carbone pour une source de fréquence f =9227.12 M H Z était telle que $B \cdot \lambda = 18.10^{-12}$ u.e.s. c.g.s. Or la valeur mesurée en E.K.S. est $B \cdot \lambda = 350\ 10^{-9} \cdot 5460\ 10^{-8} = 19{,}2.10^{-12}$ u.e.s. c.g.s.

Si on admet que cet écart est significatif, on peut interpréter cette différence en supposant l'anisotropie électrique $(a_{ii}-a_{jj})$ plus faible que l'anisotropie optique $(\alpha_{ii}-\alpha_{jj})$. En effet, le terme d'anisotropie de B en hyperfréquence est :

$$\theta_1^{*} = \frac{1}{45kT}\left[(a_{11}-a_{22})^2+(a_{22}-a_{33})^2+(a_{33}-a_{11})^2\right]$$

alors que dans le domaine optique (E.K.S.), il vaut :

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT}\left[(\alpha_{11}-\alpha_{22})(a_{11}-a_{22})+(\alpha_{22}-\alpha_{33})(a_{22}-a_{33})+(\alpha_{33}-\alpha_{11})(a_{33}-a_{11})\right]$$

En hyperfréquence, la fréquence est en effet, suffisamment faible pour que les atomes puissent se déplacer sous l'action du champ électrique de l'onde.

Les faits mentionnés dans ce paragraphe semblent montrer que le terme d'anisotropie mesuré en E.K.S. est théoriquement plus faible que γ^2. Cependant, cette différence, si elle correspond à une réalité physique, est beaucoup trop faible pour expliquer l'écart observé expérimentalement entre $\frac{45kT\theta_1}{2}$ et γ^2 (tableau 14).

En résumé, dans ce chapitre, nous avons montré que l'utilisation de l'expression modifiée de la constante de KERR (B_{II}) rendait mieux compte des réalités expérimentales. De plus, nous avons montré que

l'hyperpolarisabilité, les interactions moléculaires, une meilleure évaluation des polarisabilités électriques moléculaires, permettaient d'expliquer en partie, les différences entre les résultats expérimentaux de l'E.K.S. et de la D.R.D. Cependant, bien que la contribution de ces différents phénomènes à la constante de KERR ne soit que grossièrement évaluable, nous avons constaté qu'elle ne permettait pas de rendre compte entièrement des résultats expérimentaux. En conclusion, dans la suite de notre étude, et afin d'exploiter les résultats expérimentaux de l'E.K.S., nous utiliserons l'expression B_{II} en tenant compte des contributions diverses mentionnées.

CHAPITRE V - Application de l'effet KERR statique à l'analyse conformationnelle.

Dans ce chapitre, nous nous basons sur les considérations théoriques du chapitre III et les conclusions du chapitre IV afin de tenter de résoudre le problème de l'application simultanée des résultats expérimentaux de l'E.K.S. et de la D.R.D. en analyse conformationnelle. Nous exposons en premier lieu comment, à l'aide de certaines hypothèses, il est possible de prévoir la valeur du terme d'anisotropie de la constante de KERR statique à partir de la valeur de l'anisotropie optique moléculaire mesurée en D.R.D. Nous détaillons ensuite la méthode d'application et les résultats obtenus dans l'étude d'une série de composés organiques.

1) Corrélations entre les résultats expérimentaux de la diffusion RAYLEICH dépolarisée et ceux de l'effet KERR statique.

1.1. Corrélation entre l'anisotropie optique moléculaire et la constante de KERR de composés non polaires.

Dans le chapitre III (paragraphe 3), nous avons montré que dans le cas de composés non polaires, la constante de KERR mesurée en solution diluée peut s'écrire sous la forme :

$$B_{IV} = B_1 (\bar{\Gamma}) + B_3 (\alpha, a)$$

$$B_{IV} = \frac{3\pi\nu}{\lambda n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) \left[2\,\gamma_{ijij} + \frac{1}{45kT}\,(3\alpha_{ij}a_{ij} - \alpha_{ii}a_{jj})\right]$$

$B_2 (\beta, \mu) = o$ et $B_4 (\alpha, \mu) = o$ car $\mu = o$

$B_5 (\alpha, a^S) = o$ et $B_6 (\alpha, M) = o$ car on suppose les interactions négligeables.

En écrivant : $a_{ij} = f.\alpha_{ij}$

$$B_{IV} = F\left(2\gamma_{ijij} + \frac{f}{45kT} \cdot 2\gamma^2\right)$$

$$F = \frac{3\pi\nu}{\lambda n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$$

γ^2 = anisotropie optique moléculaire.

Dans ces conditions, si $B^* = B_{IV} \frac{45kT}{2F}$ et $b = 45\ kT\ \gamma_{ijij}$

$$\longrightarrow B^* = b + f\ .\gamma^2$$

Cette relation théorique entre B^* et γ^2 peut être représentée par une droite $B^* = f.(\gamma^2)$ de pente égale à l'unité dans l'approximation"classique" f = 1 (voir paragraphe 1, chapitre II et paragraphe 4, chapitre IV). Cependant, comme nous allons le mettre en évi-

dence ci-après, cette relation est loin d'être vérifiée par les valeurs expérimentales de γ^2 et de B^*.

TABLEAU 24

Valeurs expérimentales de la constante de KERR B et de l'anisotropie optique moléculaire γ^2 de composés non polaires liquides. (λ = 5460 Å, p = 1 atm, T = 298°K)(u.e.s. c.g.s.)

Composés	$B.10^9$	n	ε_r	d	M	$B^*.10^{48}$	$\gamma^2 10^{48}$
Tétrachlorure de carbone (3)	9,49	1,4619	2,238	1,594	153,84	4,43	2,22
cyclopentane (1)	6,35	1,4060	1,965	0,751	70,13	3,19	1,50
cyclohexane (2)	6,24	1,4265	2,023	0,778	84,16	3,53	1,98
cyclooctane (6)	8,30	1,4580	2,115	0,833	112,21	5,59	3,20
isopropylcyclohexane (8)	7,93	1,4400	2,060	0,802	126,24	6,40	4,80
Dioxanne (4)	7,90	1,4220	2,209	1,018	88,10	3,43	2,80
n pentane (5)	6,36	1,3580	1,844	0,619	72,15	4,25	3,03
n hexane (7)	7,31	1,3759	1,890	0,654	86,17	5,40	4,20
n heptane (9)	7,73	1,3870	1,921	0,675	100,20	6,33	6,10
n octane (10)	8,28	1,4037	1,948	0,697	114,23	7,35	7,97
n nonane (11)	9,14	1,4051	1,972	0,712	128,26	8,85	10,3
n décane (12)	10,3	1,4112	1,991	0,722	142,28	10,8	12,8
n undecane (13)	11,0	1,4175	2,005	0,732	156,30	12,4	15,2
n dodecane (14)	11,9	1,4215	2,014	0,742	170,30	14,4	18,2
n tridecane (15)	12,5	1,4254	2,026	0,749	184,36	16,1	21,8
n tetradecane (16)	13,7	1,4283	2,035	0,762	198,40	18,5	24,8
n pentadecane (17)	14,1	1,4318	2,043	0,768	212,41	20,2	28,3
n hexadecane (19)	14,8	1,4343	2,050	0,773	226,45	22,6	33,0
Benzène (18)	43,0	1,5020	2,284	0,876	78,11	17,8	30,5
mésitylène (23)	66,6	1,5000	2,279	0,864	120,20	43,2	75,5
Sulfure de carbone (26)	350	1,6340	2,641	1,249	76,13	82,7	131

TABLEAU 25

Valeurs expérimentales de la constante spécifique de KERR, K_S, et de l'anisotropie optique moléculaire, γ^2, de composés non polaires en solution dans le tétrachlorure de carbone (λ = 5460 Å, p = 1 atm, T = 298° K)(u.e.s. c.g.s.).

Composés	$a(n^2)$	$a(\varepsilon_r)$	a (d)	$a_{(K_S)} 10^{14}$	$K_S \cdot 10^{14}$	M	$B^* \cdot 10^{48}$	$\gamma^2 \cdot 10^{48}$
benzène (20)	0,220	0,260	-1,186	10,54	11,86	78,11	20,4	36
mésitylène (22)	0,161	0,079	-1,315	13,53	14,81	120,20	38,9	58,7
paraxylène (21)	0,194	0,129	-1,316	13,72	15,02	106,17	34,8	51,5
paradichloro-benzène (25)	0,187	0,316	-0,323	24,73	26,05	147,012	83,7	120
paradibromo-benzène (28)	0,240	0,341	+0,210	20,57	21,90	235,92	113	173
hexamethyl-benzène (24)	0,175	0,241	-0,217	16,24	17,57	162,28	62,3	85
diphenyle (30)	0,543	0,577	-0,714	39,31	40,65	154,20	137	208
naphtalène (29)	0,153	0,601	-0,741	49,00	50,29	128,18	141	195
dibenzyle (27)	0,357	0,488	-0,839	21,30	22,62	182,27	90,1	149
phenan-trène (31)	0,527	0,930	-0,492	91,78	93,04	178,22	362	565
anthracène (32)	0,967	0,834	-1,268	149,00	150,30	178,23	585	954

Dans le tableau 24 sont notés nos propres résultats expérimentaux concernant les mesures de constantes de KERR (B) d'indice de réfraction (n), de constante dielectrique relative (ε_r) et de densité (d). La constante B^* est calculée à partir de ces valeurs.

Celles de γ^2 ont été mesurées en D.R.D.[14] Nous avons contrôlé la pureté de certains de ces liquides achetés dans le commerce, par spectrographie infra rouge, ou par chromatographie en phase gazeuse. Dans certains cas, la pureté a été améliorée par redistillation.

Dans le tableau 25 sont notés nos propres résultats expérimentaux concernant les variations de n^2, de ε_r, de d et de K_S en fonction de la concentration c des solutions exprimée en gramme de soluté par gramme de solution.

$$a\ (n^2) = \frac{d(n^2)}{dc}\ ,\ a\ (\varepsilon_r) = \frac{d(\varepsilon r)}{dc}\ ,\ a\ (d) = \frac{d(d)}{dc}\ ,\ a\ (K_S) = \frac{d(K_S)}{dc}$$

La constante B est calculée à partir des valeurs de K_S déduite de ces mesures. Les valeurs expérimentales de γ^2 ont été mesurées en D.R.D.[14]. Les composés solides achetés dans le commerce ont été purifiés par sublimation ou par recristallisation. Un contrôle de pureté a également été effectué par R.M.N.

Comme nous l'avons déjà montré (tableau 14, paragraphe 1.2, chapitre IV), l'égalité $B^* = \gamma^2$ n'est pas applicable aux valeurs expérimentales de ces deux tableaux. Pour chaque composé des tableaux 24 et 25 nous avons porté les valeurs de B^* en ordonnée et les valeurs de γ^2 en abscisse (figure 17). La grande différence entre les ordres de grandeur de l'anisotropie optique moléculaire nous a contraint à utiliser quatre échelles différentes. Les noms des composés sont repérés sur les figure 17, 18 et 19 par les numéros correspondants, dans la première colonne des tableaux 24 et 25.

On constate qu'il existe une étroite corrélation entre B^* et γ^2.

En effet, les différents points représentatifs obéissent à une relation linéaire simple du type : $B^* = b + f\ \gamma^2$.

Les valeurs des coefficients b et f déterminés par une méthode des moindres carrés sont : $b = 3{,}32\ \text{Å}^6$ et $f = 0{,}616$.

L'écart observable sur la figure 17 est d'autant plus sensible que l'anisotropie est plus faible. Il atteint 30 % dans le cas du cyclooctane ($\gamma^2 = 3{,}20\ \text{Å}^6$) alors que pour tous les composés dont l'anisotropie est supérieure à $5\ \text{Å}^6$, il n'atteint 10 % que pour deux composés seulement (benzène et naphtalène).

Dans la série des composés aromatiques (figure 19), les écarts à la linéarité sont beaucoup plus faibles. Les écarts relatifs sont tous inférieurs ou voisins de 5 % (6 à 7 % pour l'hexaméthylbenzène et le paradichlorobenzène) excepté pour le naphtalène (8,5 %). De plus, dans cette série, le terme b semble pratiquement nul. Enfin, la corrélation est identique pour les composés liquides purs et pour les composés en solution.

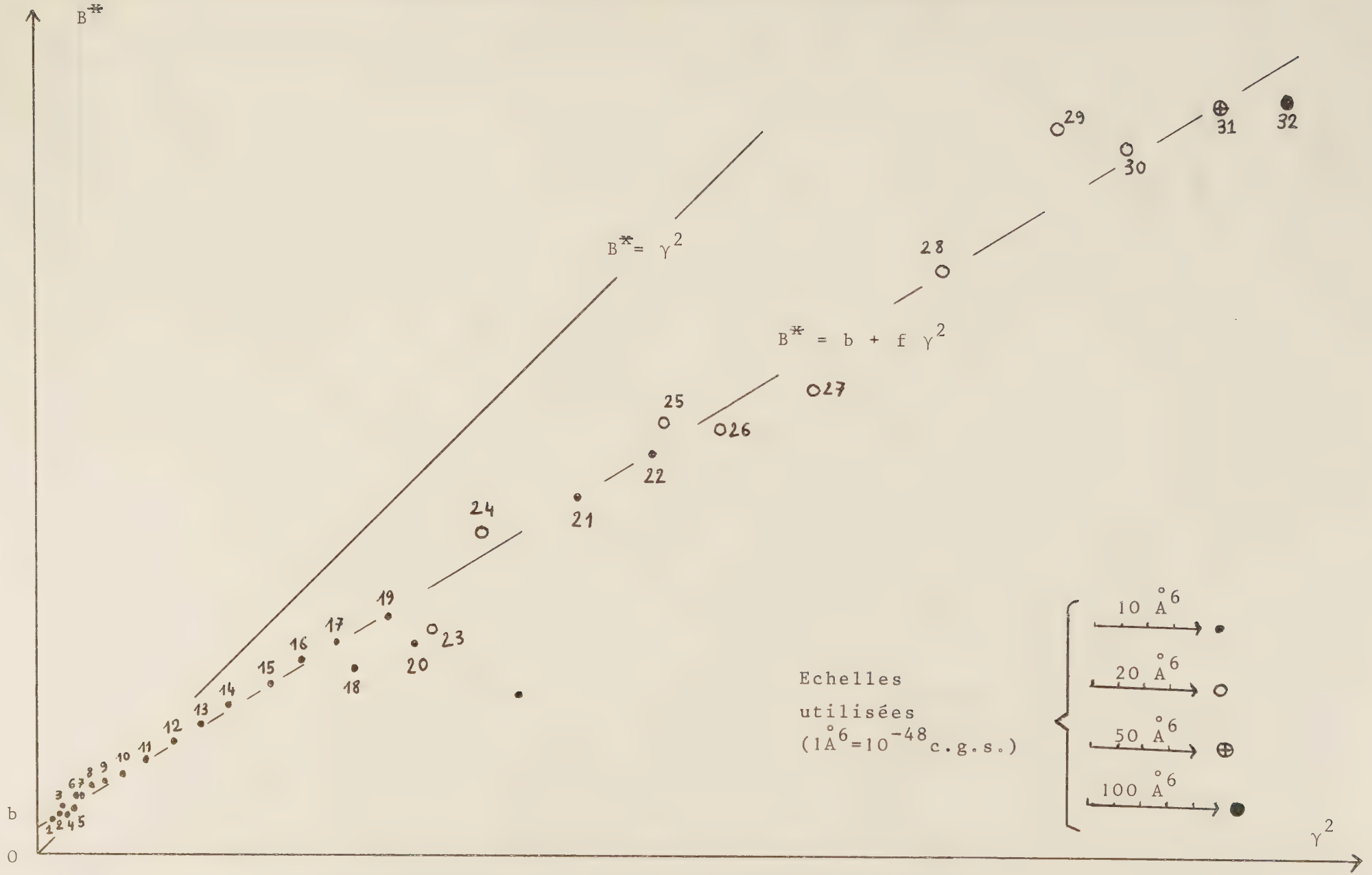

B*
B* = γ²
B* = b + f γ²
b
0
γ²
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
Echelles
utilisées
(1Å⁶=10⁻⁴⁸ c.g.s.)
10 Å⁶
20 Å⁶
50 Å⁶
100 Å⁶

FIGURE 17

CONSTANTE DE KERR B^* ET ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE γ^2 DE LA SERIE DES ALCANES NORMAUX MESUREES SUR LES LIQUIDES PURS.

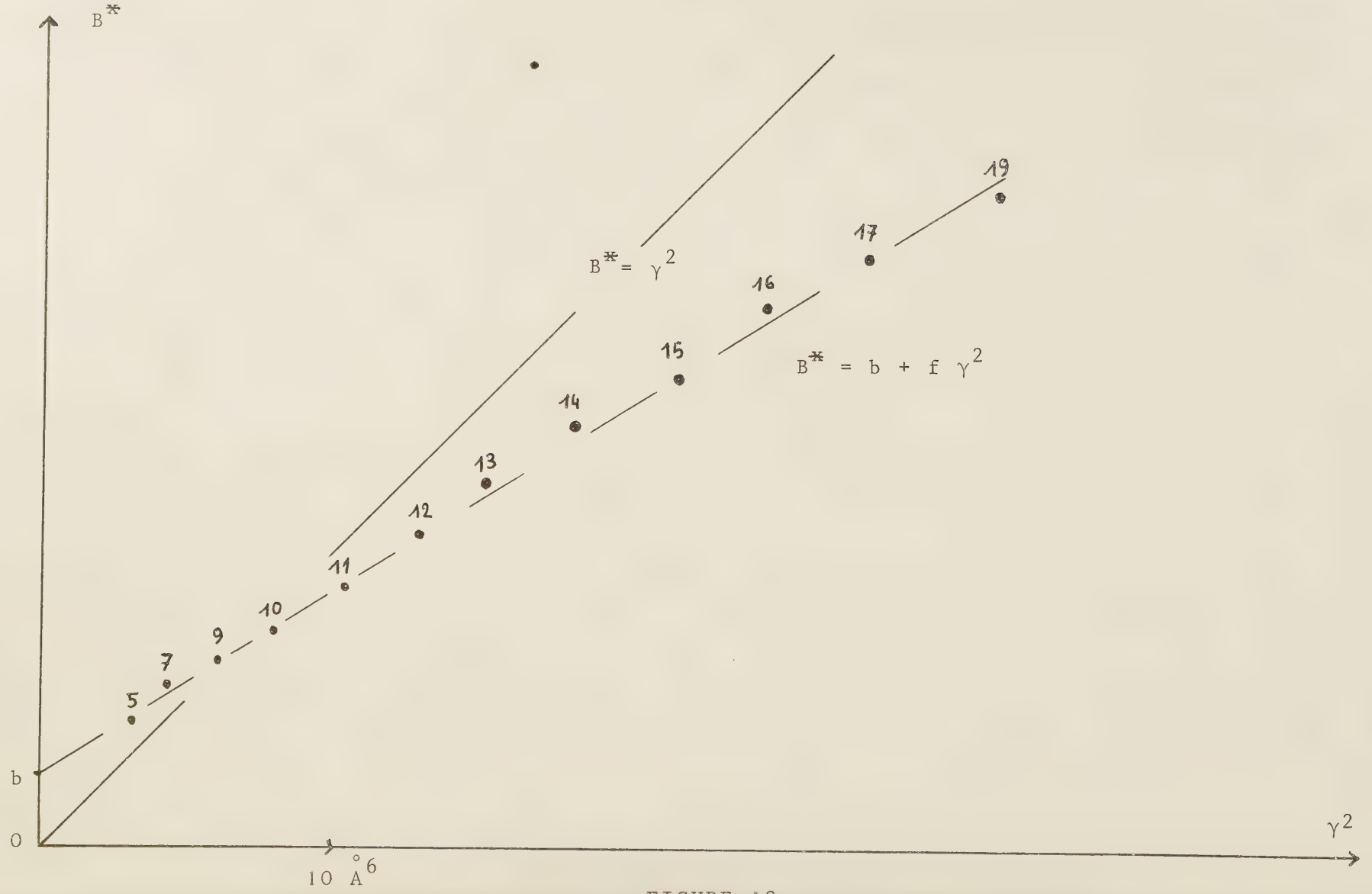


FIGURE 18

SERIE DES AROMATIQUES MESUREES SUR LES LIQUIDES PURS ET EN SOLUTION DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE.

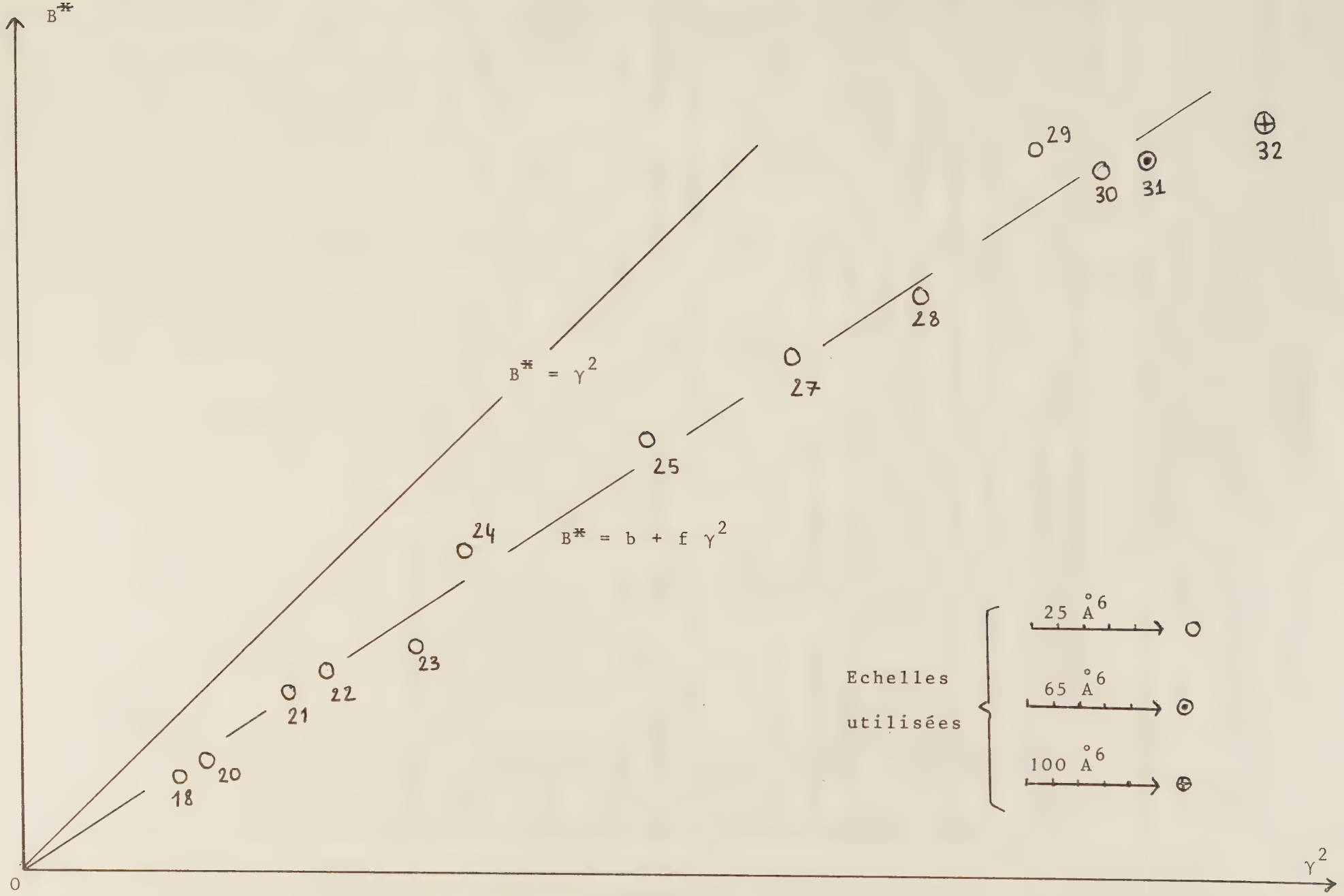


FIGURE 19

- Dans la série des alcanes normaux (figure 18) la linéarité est vérifiée à 2 % près pour tous les composés et le terme b a une valeur non nulle appréciable ($b = 2,5$ Å^6).

Cette corrélation montre que les termes b et f sont pratiquement constants au sein d'une même série de composés.

1.2. Discussion théorique sur la linéarité observée expérimentalement (nature des termes b et f).

1.2.1. Le terme b représente la contribution due à l'hyperpolarisabilité de second ordre, sa valeur peu différente d'un composé à l'autre peut s'expliquer aisément par le fait que le terme $2\gamma_{ijij}$ qui intervient dans l'expression théorique de B représente une valeur moyenne des termes du tenseur des hyperpolarisabilités. Nous avons montré dans le paragraphe 2 du chapitre III que :

$$2\,\gamma_{ijij} = 2\,(\gamma_{1111} + \gamma_{2222} + \gamma_{3333} + 2\,\gamma_{1212} + 2\gamma_{1313} + 2\gamma_{2323}) = 10\,\bar{\Gamma}$$

Ainsi, bien que l'anisotropie des polarisabilités optiques moléculaires α_{ij} varie considérablement d'un composé à l'autre, la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ varie beaucoup moins.

$\bar{\Gamma}$ et $\bar{\alpha}$ étant liées directement entre elles car $\bar{\Gamma}$ n'est qu'un complément de $\bar{\alpha}$, la faible variation de $\bar{\Gamma}$ d'un composé à l'autre est aisément compréhensible. Dans le tableau 26, nous comparons les valeurs de γ^2 et de $\bar{\alpha}$ de quelques composés. La valeur de $\bar{\alpha}$ est calculée à partir des valeurs de n, d et M du tableau 24, selon la relation de LORENTZ-LORENZ.

TABLEAU 26

Anisotropie optique moléculaire γ^2 et polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ de quelques composés liquides non polaires (λ = 5460 Å, u.e.s. c.g.s.).

Composés	$\bar{\alpha}.10^{24}$	$\gamma^2.10^{48}$	$\bar{\alpha}_x/\bar{\alpha}_{(CCl_4)}$	$\gamma^2_x/\gamma^2_{(CCl_4)}$
Tétrachlorure de carbone	10,51	2,22	1,00	1,00
Cyclopentane	9,09	1,50	0,87	0,68
Cyclohexane	10,99	1,98	1,05	0,89
Cyclooctane	14,56	3,20	1,39	1,44
Isopropyl cyclohexane	16,43	4,80	1,56	2,16
Dioxanne	8,71	2,80	0,83	1,26
n Pentane	10,14	3,03	0,97	1,37
n Hexane	11,97	4,20	1,14	1,89
n Heptane	13,84	6,10	1,32	2,75
n Octane	15,86	7,97	1,51	3,59
n Nonane	17,48	10,3	1,66	4,64
n Decane	19,37	12,8	1,84	5,76
n Undecane	21,29	15,2	2,02	6,85
n Dodecane	23,06	18,2	2,19	8,20
n Tridecane	24,93	21,8	2,37	9,82
n Tetradecane	26,53	24,8	2,52	11,1
n Pentadecane	28,37	28,3	2,70	12,7
n Hexadecane	30,23	33,0	2,87	14,8
Benzène	10,42	30,5	0,99	13,7
Mesitylène	16,20	75,5	1,54	34,0
Sulfure de carbone	8,63	131	0,82	59,0

On constate que les valeurs de $\bar{\alpha}$ restent en général, du même ordre de grandeur. Le rapport de la valeur de $\bar{\alpha}$ d'un composé quelconque à celle du tétrachlorure de carbone : $\bar{\alpha}x/\bar{\alpha}(CCl_4)$ est peu différente de 1 dans la majorité des cas. Le rapport extrême noté, est celui de l'hexadécane (2,87). Par contre dans le cas de γ^2 le rapport de la valeur de γ^2 d'un composé quelconque à celle du tétrachlorure de carbone : $\gamma^2x/\gamma^2(CCl_4)$ varie dans des proportions considérables puisqu' il atteint 59 dans le cas du sulfure de carbone par exemple.

Les résultats expérimentaux obtenus par BUCKINGHAM et DUNMUR[27] sur quelques gazs inertes tendent d'ailleurs à confirmer la corrélation entre $\bar{\alpha}$ et $\bar{\Gamma}$. En effet, des mesures de constantes de KERR effectuées sur l'Argon, le Krypton, le Xenon, l'Helium et le Néon, ont permis aux auteurs de mettre en évidence une proportionnalité entre $\bar{\Gamma}$ et $\bar{\alpha}^2$.

Des mesures de biréfringence induite, effectuées par KIELICH, LALANNE et MARTIN [17] ont permis de déterminer des valeurs de l'hyperpolarisabilité de second ordre, compatibles avec les valeurs approximatives que l'on peut déduire de notre analyse. Nous avons comparé dans le tableau 28 les valeurs de $\frac{b}{B^*}$ déterminées en biréfringence induite et les valeurs de $\frac{b}{B^*}$ évaluées d'après nos graphiques de correlation.

TABLEAU 28

Contribution de l'hyperpolarisabilité de second ordre à la constante de KERR déterminée en biréfringence induite (B.I.) et en effet KERR statique (EKS) sur quelques composés non polaires.

Composés	B.I. = $\frac{b}{B^*}$ (%)	EKS. $\frac{b}{B^*}$ (%)
Tétrachlorure de carbone	23 à 39	55
Cyclohexane	24 à 44	68
n pentane	23 à 39	56
n hexane	22 à 40	44
n octane	14 à 32	33

Pour calculer le rapport $\frac{b}{B^*}$ en E.K.S., le terme b est extrapolé sur la figure 18 relative aux alcanes normaux **. Par ailleurs, la valeur ainsi obtenue (: b = 2,5 $\mathring{A}^6$) est la même pour les cinq composés du tableau 28.

Les valeurs $\frac{b}{B^*}$ obtenues en E.K.S. sont systématiquement plus élevées que celles obtenues en B.I. ; mais leur ordre de grandeur est correct. Si l'on admet une erreur semblable en E.K.S. et en B.I. on a un recouvrement des domaines de validité, acceptable surtout dans le cas de l'hexane et de l'octane. Ces résultats montrent que la valeur de b est légèrement surestimée en E.K.S. dans le cas du tétrachlorure de carbone, du cyclohexane et du pentane.

Nous pouvons également remarquer que le terme b est pratiquement nul dans le cas des composés aromatiques, (figure 19).Ce résultat est en accord avec ceux obtenus en biréfringence induite sur le benzène [17].

On peut attribuer le terme b observé expérimentalement à l'hyperpolarisabilité de second ordre. Cela confirme les remarques faites dans le paragraphe 1.4. du chapitre IV à propos des variations de B en fonction de la température (le terme b est en effet indépendant de la température et son existence avait été prévue par VOIGT [35].

1.2.2. En ce qui concerne le facteur f l'interprétation théorique est plus délicate.

En effet, dans la mesure où l'on admet que le terme mesuré en E.K.S. : f. $\gamma^2 = \frac{1}{2}(3\alpha_{ij}\, a_{ij} - \alpha_{ii}\, a_{jj})$ a une valeur systématiquement plus faible que l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2 = \frac{1}{2}(3\,\alpha_{ij}\,\alpha_{ij} - \alpha_{ii}\,\alpha_{jj})$ mesurée en D.R.D.(paragraphe 5 du chapitre IV), la valeur de f ne peut être inférieure à 0,95 (ce qui correspond à une diminution de 5 %). Or le facteur f observé expérimentalement sur nos trois graphiques de corrélation est beaucoup plus faible.

Sur le graphique général de la figure 17, la pente de la droite vaut f = 0,62 ; sur le graphique de la figure 18, f = 0,64.

** Ce choix est arbitraire, mais c'est sur cette courbe que sa détermination est la plus précise.

En admettant une erreur relative de 11 % sur cette valeur, ce qui semble être un maximum, la valeur expérimentale de f peut être prise égale à f = 0,63 ± 0,07. On constate aisément que l'écart important entre cette valeur et la valeur f = 0,95 est incompatible.

De plus, comme nous l'avons également montré au paragraphe 3 du chapitre IV, on ne peut expliquer cet écart uniquement par l'existence de termes de corrélations ou d'interactions supplémentaires. Nous pouvons d'ailleurs constater d'après nos graphiques que la corrélation observée dans le cas de composés en solution dans le tétrachlorure de carbone est identique à celle observée dans le cas des liquides purs, aux erreurs expérimentales près.

De même nous avons montré dans le paragraphe 3.2. du chapitre II que la contribution de l'électrostriction et de l'effet JOULE dans la biréfringence mesurée en E.K.S. était pratiquement nulle. Cela écarte également la possibilité d'une justification de la valeur de f par ces deux phénomènes.

Enfin, bien qu'aucun fait expérimental ne permette de justifier jusqu'à maintenant cette hypothèse, il est peut être possible de trouver une partie de la justification de la valeur de f dans le principe même des mesures relatives de γ^2 en D.R.D. et de B en E.K.S. En effet, dans les deux techniques, les mesures sont effectuées relativement à un composé de référence. Ce composé de référence est non seulement différent dans les deux techniques, mais de plus les valeurs absolues correspondantes sont déterminées de deux façons très différentes :

En E.K.S., le corps de référence est le sulfure de carbone liquide. La valeur absolue de la constante de KERR du sulfure de carbone est la valeur mesurée par CHAUMONT [3] en 1916.

$B = 350.10^{-9}$ u.e.s. c.g.s. (λ = 5460 Å, T = 298°K, p = 1 atmosphère).

Cette valeur est d'ailleurs confirmée par d'autres travaux :

LYON [69] en 1915 ($B = 355,10^{-9}$ u.e.s. c.g.s.)

ORTTUNG et MEYERS [73] en 1963 ($B = 346.10^{-9}$ u.e.s. c.g.s.).

En D.R.D., le corps de référence est le cyclohexane liquide. La valeur de l'anisotropie optique moléculaire du cyclohexane est $\gamma^2 = 1,98$ Å^6.

Cette valeur est déterminée en prenant la constante absolue de Lord RAYLEICH du benzène égale à $16,3.10^{-6}_{cm}{}^{-1}$ (74).

En conclusion, nous venons de montrer qu'il n'est pas encore possible de trouver une explication satisfaisante à la valeur de f et que nous sommes réduits à émettre des hypothèses sur l'influence de certains phénomènes comme :

- La différence existant entre les polarisabilités électriques a_{ij} et les polarisabilités optiques α_{ij}.
- La différence entre les valeurs de référence utilisées dans les deux techniques.

2. Application des mesures d'effet KERR statique et de diffusion RAYLEICH dépolarisée à l'analyse conformationnelle.

2.1. Méthode d'exploitation des résultats expérimentaux des deux techniques.

Jusqu'à présent, l'incohérence apparente entre les résultats obtenus en D.R.D. et ceux obtenus en E.K.S. ne permettait pas de comparer valablement les valeurs expérimentales de l'anisotropie optique moléculaire et celles de la constante de KERR de composés liquides ou en solution. Nous pensons maintenant, grâce à la corrélation observée sur les composés non polaires, qu'il est possible, dans certains cas, d'utiliser simultanément les résultats des deux techniques et d'analyser ainsi certaines structures moléculaires de façon satisfaisante.

Si la corrélation proposée est très approximative dans le cas de molécules faiblement anisotropes, en raison de la grande imprécision du terme supplémentaire dû à l'hyperpolarisabilité ; il n'en est pas de même pour les composés à forte anisotropie. Dans la série des composés aromatiques (figure 19) on peut admettre, aux erreurs expérimentales près, la relation $B^* = f.\gamma^2$, le terme d'hypolarisabilité étant pratiquement négligeable.

On peut admettre pour les valeurs de B^* une incertitude relative de 5 % au maximum, l'incertitude sur γ^2 est de l'ordre de 3% donc l'incertitude admissible est environ de 8 % sur f pour tous les composés aromatiques non polaires que nous avons étudiés (tableau 25 et figure 19). L'écart relatif à la droite de corrélation est inférieur à cette valeur limite (sauf dans le cas de naphtalène et du benzène, où l'écart atteint environ 8 %).

Cette proportionnalité étant établie dans le cas des composés aromatiques non polaires, nous l'avons admise pour le terme d'anisotropie des molécules aromatiques polaires. Cette hypothèse est justifiée car le terme d'anisotropie est indépendant du moment dipolaire.

Dans ces conditions, les résultats déduits des mesures d'effet KERR statique, de diffusion RAYLEICH dépolarisée, de constante diélectrique et d'indice de réfraction permettent de déterminer les trois polarisabilités optiques principales d'une molécule dont la conformation est connue. (Dans le cas de molécules polaires dont les trois polarisabilités principales sont différentes).

La mesure de l'indice de réfraction n permet d'écrire la relation de LORENTZ-LORENZ.

$$\frac{n^2+1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{Nd}{M} \cdot (\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}) \qquad (1)$$

La mesure de l'anisotropie optique moléculaire γ^2 permet d'écrire :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{11}-\alpha_{22})^2 + (\alpha_{22}-\alpha_{33})^2 + (\alpha_{33}-\alpha_{11})^2\right] \qquad (2)$$

La mesure de la constante de KERR spécifique K_S permet d'écrire :

$$K_S = \frac{2\pi N}{9\,M}\left[10\,\bar{\Gamma} + f.\frac{2}{45kT}\,\gamma^2 + \frac{1}{45k^2T^2}\left\{(\alpha_{11}-\alpha_{22})(\mu_1^2-\mu_2^2) + (\alpha_{22}-\alpha_{33})(\mu_2^2-\mu_3^2) + (\alpha_{33}-\alpha_{11})(\mu_3^2-\mu_1^2)\right\}\right] \qquad (3)$$

La mesure de la constante diélectrique ε_r permet, grâce aux relations de CLAUSIUS-MOSSOTTI et de LORENTZ-LORENZ de connaître la valeur de μ^2 et si la conformation est connue, de μ_1, μ_2 et μ_3.

Enfin, $\bar{\Gamma}$ et f sont déduits de la relation linéaire observée dans le cas de composés non polaires.

$\bar{\Gamma}$ = o et f = o,644 (valeur moyenne de $\frac{B^*}{\gamma 2}$ calculée pour les composés aromatiques des tableaux 24 et 25).

$$K_S = \frac{2\pi N}{405\,M\,k\,T}\left[1{,}288\,\gamma^2 + \frac{1}{kT}\left\{(\alpha_{11}-\alpha_{22})(\mu_1^2-\mu_2^2) + (\alpha_{22}-\alpha_{33})(\mu_2^2-\mu_3^2) + (\alpha_{33}-\alpha_{11})(\mu_3^2-\mu_1^2)\right\}\right] \qquad (3)'$$

Les relations (1),(2)et(3)' forment un système de trois équations à trois inconnues dont on peut déduire les valeurs des trois polarisabilités optiques principales α_{11}, α_{22} et α_{33}.

Inversement, la connaissance des polarisabilités et des moments de liaison, permet de déduire la conformation moléculaire.

La recherche de la conformation s'effectue par approximations successives jusqu'à l'obtention d'un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de $\bar{\alpha}$, γ^2 et K_S.

2.2. Application de l'effet KERR statique et de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée à une série de composés aromatiques.

2.2.1. Détermination des paramètres de liaison à partir de mesures effectuées sur des molécules axiales.

Nous avons comparé les résultats de nos mesures de K_S, de μ et de n sur le benzène, le toluène, le chlorobenzène et le bromobenzène aux valeurs expérimentales de γ^2 mesurées par UNANUE et BOTHOREL en D.R.D.[14]. Nous en avons ensuite déduit les polarisabilités optiques de liaison.

La résolution des équations (1), (2) et (3') conduit aux valeurs des polarisabilités optiques principales. Par exemple pour la molécule de chlorobenzène :

$\alpha_{11} = 16,36\ 10^{-24}$; $\alpha_{22} = 13,70\ 10^{-24}$ et $\alpha_{33} = 6,98\ 10^{-24}$ (c.g.s.)

L'axe 1 étant l'axe de symétrie de la liaison C_1 - Cl et l'axe 2, l'axe perpendiculaire à la liaison C_1-Cl situé dans le plan du cycle.

Si l'on admet que les polarisabilités de liaison se conservent d'une molécule à l'autre, on peut écrire :

$$\alpha_{\text{chlorobenzène}} = \alpha_{\text{benzène}} - \alpha_{C_1-H} + \alpha_{C_1-Cl}$$

Les polarisabilités $\alpha_{\text{benzène}}$ du benzène sont déterminées en résolvant les équations (1) et (2) correspondantes ($\alpha_{11} = \alpha_{22} = 12,38.10^{-24}$ c.g.s. et $\alpha_{33} = 6,38.10^{-24}$ c.g.s.).

Les polarisabilités α_{C_1-H} de la liaison carbone aromatique ont été calculées par CARISTAN et BOTHOREL[75] : $\alpha_{//} = 0,82.10^{-24}$ et $\alpha_{\perp} = 0,60.10^{-24}$ c.g.s.

Nous en déduisons les polarisabilités α_{C_1-Cl} de la liaison carbone aromatique chlore :

Selon la liaison $\alpha_{//} = 16,36 - 12,38 + 0,82 = 4,80.10^{-24}$ c.g.s.

Dans le plan du cycle $\alpha_{\perp} = 13,70 - 12,38 + 0,60 = 1,92.10^{-24}$ c.g.s.

Perpendiculaire au cycle $\alpha_{\perp} = 6,98 - 6,38 + 0,60 = 1,20.10^{-24}$ c.g.s.

De la même façon nous avons déterminé les polarisabilités des liaisons C_1-CH_3 et C_1 - Br. D'autre part nous avons déduit les polarisabilités de la liaison C_1 - C_2 (C_2 = carbone aliphatique) des valeurs obtenues sur la liaison C_1- CH_3.

De même, nous avons également déduit les valeurs de $(\alpha_{//} + \alpha_{\perp})$* et de $\alpha_{\perp}$ de la liaison C_1 - C_1 à partir des résultats expérimentaux concernant le benzène.

Dans le tableau 28 sont consignées les valeurs expérimentales qui nous ont permis de déterminer les valeurs de K_S et μ.

Les différentes grandeurs portées dans le tableau ont été définies au paragraphe 1.1. du chapitre V.

TABLEAU 28

Valeurs expérimentales de la constante spécifique de KERR (K_S) et du moment dipolaire (μ) de molécules axiales en solution dans le tétrachlorure de carbone (en u.e.s. c.g.s.).
(λ= 5460 Å, T = 298°K, p = 1 atm).

Composés	a (n^2)	a (ε_r)	a (d)	a(K_S) 10^{14}	$K_S.10^{14}$	$\mu.10^{18}$
Benzène	0,22	0,26	- 1,186	10,54	11,9	
Toluène	0,21	0,32	- 1,289	16,75	18,1	
Chlorobenzène	0,29	4,36	- 0,663	153,3	155	1,52
Bromobenzène	0,41	3,45	- 0,041	143,7	145	1,55

Dans le tableau 29 sont consignées les valeurs expérimentales qui nous ont permis de calculer les polarisabilités optiques moléculaires principales des quatre molécules du tableau 28.

Le moment dipolaire du Toluène est pris égal à 0,37 D [76]. La polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ est calculée à partir de la relation de LORENTZ-LORENZ d'après les valeurs de la littérature [70].

* Il n'existe pas assez de données pour calculer séparément $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$.

TABLEAU 29

Polarisabilités optiques principales de molécules axiales (u.e.s. c.g.s.).

Composés	M	$K_S\ 10^{14}$	$\mu 10^{18}$	$\bar{\alpha} 10^{24}$	$\gamma^2 10^{48}$ (14)	$\alpha_{11} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{22} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{33} \cdot 10^{24}$
Benzène	78,11	11,9	0	10,38	36	12,38	12,38	6,38
Toluène	92,14	18,1	0,37	12,30	43,5	14,49 *	14,49 *	7,94
Chloro-benzène	112,61	155	1,52	12,35	70	16,36	13,70	6,98
Bromo-benzène	157,02	145	1,55	13,45	84,5	18,56	13,84	7,96

* Dans le cas du toluène, les valeurs exactes données par le calcul sont $\alpha_{11} = 14{,}042 \cdot 10^{-24}$ c.g.s. et $\alpha_{22} = 14{,}934 \cdot 10^{-24}$ c.g.s. Etant donnée la contradiction de ces résultats bruts (α_{11} ne peut pas être inférieure à α_{22}), nous avons choisi de prendre comme valeur de α_{11} et de α_{22} la valeur moyenne $14{,}488\ 10^{-24}$ correspondant à $\Delta\alpha_{11} = \Delta\alpha_{22} = 0{,}446 \cdot 10^{-24}$ c.g.s, soit une erreur relative de 3 % parfaitement compatible avec les erreurs expérimentales admises sur K_S (5 %) et γ^2 (3 %). En outre, la valeur de μ dans le cas du toluène est très incertaine en raison même de sa faible valeur.

Remarque sur la précision des résultats : les valeurs de α_{11}, α_{22}, α_{33} sont notées avec deux décimales dans le tableau 29. Nous avons gardé systématiquement un nombre de décimales suffisant afin d'éliminer toute cause d'erreur due au traitement mathématique dans le cas des valeurs utilisées dans la suite de notre étude. La précision réelle est bien inférieure, comme nous le remarquons à chaque discussion finale. Cette remarque s'applique à tous nos tableaux de résultats.

Dans le tableau 30, nous avons porté les valeurs des polarisabilités de liaison calculées à partir des données indiquées précédemment. Dans les quatre dernières colonnes se trouvent les valeurs de $\bar{\alpha}$ et de γ (anisotropie) que l'on peut comparer à celles obtenues par d'autres auteurs.

TABLEAU 30

Polarisabilités optiques principales de liaison (u.e.s. c.g.s.).

Liaison	$\alpha_{//} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{\perp} \cdot 10^{24}$	$\underline{\alpha_{\perp}} \cdot 10^{24}$	$\bar{\alpha} \cdot 10^{24}$	$\bar{\alpha} \cdot 10^{24}$ (auteurs)	$\gamma \cdot 10^{24}$	$\gamma \cdot 10^{24}$ (auteurs)
$C_1 - C_1$	$\alpha_{//} + \alpha_{\perp} = 2,71$		0,46	1,06			
$C_1 - C_2$	1,06	0,62	$0,06_7$	0,58	0,51 (a)	$0,8_6$	
$C_1 - Cl$	4,80 (b)	1,92	1,21	2,64	2,63 (c)	3,3	3,8 (c)
$C_1 - Br$	6,99	2,06	2,18	3,75	3,75 (c)	4,9	4,8 (c)

(a) C. CLEMENT (14)

(b) A. CARISTAN et P. BOTHOREL (75) : $\alpha_{//} = 4,53.10^{-24}$ c.g.s.

(c) A. UNANUE et P. BOTHOREL (14)

2.2.2. Vérification des paramètres de liaison sur des molécules de conformation connue.

Comme précédemment, les calculs suivants sont basés sur l'additivité des polarisabilités optiques de liaisons, conséquence de la théorie de la valence optique.

a) Calcul du tenseur des polarisabilités (α) à partir des polarisabilités de liaison.

Le calcul de (α) dans le cas d'une molécule disubstituée en para est simple si l'on admet qu'il n'y a pas d'interactions.

Exemple d'un dérivé para X bromobenzène :

$$(\alpha) = (\alpha)_{\text{bromobenzène}} - (\alpha)_{C_1-H} + (\alpha)_{C_1-X}$$

Si X = Cl, on obtient :

Selon l'axe des liaisons $\alpha_{11} = 18,56 - 0,82 + 4,80 = 22,54.10^{-24}$ cgs

Dans le plan du cycle $\alpha_{22} = 13,84 - 0,60 + 1,92 = 15,16.10^{-24}$ cgs

Perpendiculaire au cycle $\alpha_{33} = 7,96 - 0,60 + 1,20 = 8,56.10^{-24}$ cgs

(dans ce cas simple, le système d'axes choisi est le système principal).

Le calcul de (α) dans le cas d'une molécule disubstituée en ortho ou meta est semblable au précédent. Pour un dérivé ortho X ou meta X bromobenzène :

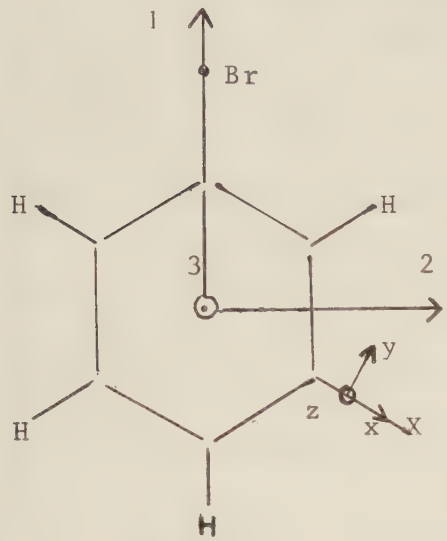


FIGURE 20

$(\alpha) = (\alpha)_{\text{bromobenzène}} - (\alpha)'_{C_1-H} + (\alpha)'_{C_1-X}$

$(\alpha)'_{C_1-H}$ et $(\alpha)'_{C_1-X}$ sont les expressions de $(\alpha)_{C_1-H}$ et $(\alpha)_{C_1-X}$ rapportées au référentiel des axes notés 1, 2 et 3 (figure 20).

σ étant la matrice de changement d'axes entre x, y, z et 1, 2, 3 : $(\alpha)' = \sigma\,(\alpha)\,\sigma^{-1}$ avec $\sigma = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Si X = Cl,

$\alpha_{11} = 18,56 - 0,66 + 2,64 = 20,54.\ 10^{-24}$ c.g.s.

$\alpha_{22} = 13,84 - 0,77 + 4,09 = 17,16.\ 10^{-24}$ c.g.s.

$\alpha_{33} = 7,96 - 0,60 + 1,20 = 8,56.\ 10^{-24}$ c.g.s.

$\alpha_{12} = \alpha_{21} = -1,15.10^{-24}$ c.g.s.

Dans le tableau 31 nous avons porté les valeurs de α_{11}, α_{22}, α_{33} et α_{12} calculées pour dix sept molécules aromatiques. La direction de l'axe 1 est précisée dans la première colonne pour les dérivés non para disubstitués.

TABLEAU 31

Polarisabilités optiques moléculaires de dérivés aromatiques

(u.e.s. c.g.s.)

Composés	Axe 1	$\alpha_{11} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{22} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{33} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{12} \cdot 10^{24}$
Paraxylène		16,59	16,59	9,49	
Métaxylène	C_1-CH_3	16,60	16,60	9,49	0,00
Orthoxylène	C_1-CH_3	16,60	16,60	9,49	0,00
Paradichloro-benzène		20,34	15,01	7,59	
Métadichloro-benzène	C_1-Cl	18,34	17,02	7,59	- 1,15
Orthodichloro-benzène	C_1-Cl	18,34	17,02	7,59	- 1,15
Paradibromobenzène		24,73	15,30	9,54	
Métadibromobenzène	C_1-Br	21,20	18,85	9,54	- 2,04
Orthodibromo-benzène	C_1-Br	21,20	18,85	9,54	- 2,04
Parachlorotoluène		18,46	15,80	8,54	
Orthochlorotoluène	C_1-Cl	18,47	15,81	8,54	0,00
Parachloro-bromobenzène		22,53	15,16	8,57	
Métachloro-bromobenzène	C_1-Br	20,54	17,16	8,57	- 1,15
Orthochloro-bromobenzène	C_1-Br	20,54	17,16	8,57	- 1,15
Métabromotoluène	C_1-Br	20,66	15,95	9,52	0,00
Chlorol, diméthyl 3,4 Benzène	C_1-Cl	20,58	17,92	10,10	0,00
Trichlorotoluène		18,63	20,89	14,34	

b) Comparaison des valeurs théoriques et des valeurs expérimentales de K_S, γ^2 et $\bar{\alpha}$.

Dans le cas général K_S est calculé comme suit :

$$K_S = \frac{2\pi N}{405\ MkT}\left[1{,}288\ \gamma^2\ \text{calc.} + \frac{1}{kT}\left(3\ \alpha_{ij}\ \mu_i\ \mu_j - \alpha_{ii}\ \mu_j^2\right)\right]$$

γ^2 calc. est l'anisotropie optique calculée à partir des valeurs du tableau 31.

$$3\,\alpha_{ij}\,\mu_i\,\mu_j - \alpha_{ii}\,\mu_j^2 = \mu_1^2\,(2\,\alpha_{11} - \alpha_{22} - \alpha_{33}) + \mu_2^2\,(2\,\alpha_{22} - \alpha_{11} - \alpha_{33})$$

$$+ \mu_3^2\,(2\,\alpha_{33} - \alpha_{11} - \alpha_{22}) + 6\,(\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \alpha_{12} + \mu_2 \cdot \mu_3 \cdot \alpha_{23} + \mu_1 \cdot \mu_3 \cdot \alpha_{13})$$

Le module de $\vec{\mu}$ est déterminé expérimentalement.

L'orientation de $\vec{\mu}$ est déterminée par la méthode vectorielle

Exemple du métachlorobromobenzène (figure 21) :

On admet que l'orientation du moment dipolaire est la même que celle du moment résultant de la composition des moments des liaisons C_1 - Cl et C_1 - Br. Les valeurs de $\mu_{C_1\text{-}Cl}$ et $\mu_{C_1\text{-}Br}$, sont celles des moments du chlorobenzène et du bromobenzène (1,52 et 1,58 10^{-18} c.g.s.).

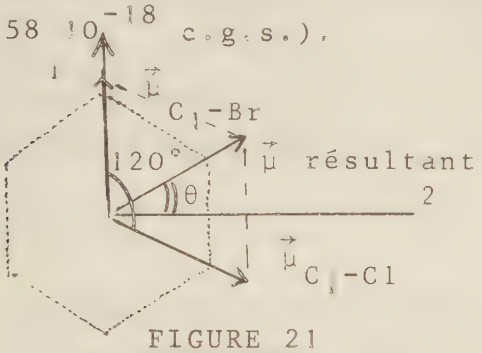


FIGURE 21

On trouve ainsi la valeur de l'angle de l'axe (2) et de $\vec{\mu}$: $\theta = 30°57'$

Le moment expérimental vaut :

μ = 1,42 D, d'où μ_1 = 0,730,

μ_2 = 1,217, μ_3 = 0.

Dans le tableau 32, nous portons les valeurs expérimentales qui ont permis de déterminer K_S et μ.

TABLEAU 32

Valeurs expérimentales de la constante de KERR (K_S) et du moment dipolaire (μ) de dérivés aromatiques en solution dans le tétrachlorure de carbone (u.e.s. c.g.s.) (λ=5460 Å, T=298°K, p =1 atm).

Composés	$a(n^2)$	$a(\varepsilon_r)$	a(d)	$a(K_S).10^{14}$	$K_S.10^{14}$	$\mu.10^{18}$
Paraxylène	0,194	0,129	-1,316	13,7	15,0	
Paradichlorobenzène	0,187	0,316	-0,323	24,7	26,0	
Métadichlorobenzène	0,360	3,290	-0,411	49,6	50,9	1,47
Orthodichlorobenzène	0,392	7,717	-0,381	244,7	246	2,33
Paradibromobenzène	0,240	0,341	+0,210	20,6	21,9	
Parachlorotoluène	0,290	5,640	-0,808	259,2	261	1,85
Parachlorobromobenzène	0,320	0,430	0,141	21,3	22,6	
Orthochlorotoluène	0,265	3,369	-0,895	90,1	91,5	1,41

Suite du tableau 32.

Métachlorobromo-benzène	0,383	2,474	0,031	40,0	41,3	1,42
Orthochlorobromo-benzène	0,537	5,526	0,166	215,0	216	2,19
Métabromotoluène	0,322	3,633	-0,220	155,5	157	1,69
Chloro I dimethyl 3,4 benzène	0,308	5,050	-0,755	223,1	225	1,83
Trichlorotoluène	0,350	4,800	-0,255	100,8	102	2,09

Dans le tableau 33 sont comparées les valeurs de γ^2 et $\bar{\alpha}$ calculées à partir des valeurs du tableau 30 et les valeurs expérimentales de γ^2 (mesurées en D.R.D.) et de $\bar{\alpha}$ (déterminées à partir de la relation de LORENTZ-LORENZ d'après les valeurs de la littérature (70).

TABLEAU 33

Anisotropie optique moléculaire (γ^2) et polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ calculées et expérimentales (en solution dans le tétrachlorure de carbone) (u.e.s. c.g.s.).

Composés	M	γ^2_{calc} 10^{48}	$\gamma^{2\,(14)}_{exp}$ 10^{48}	$\frac{\delta\gamma^2}{\gamma^2_{exp}}$ en %	$\bar{\alpha}_{calc}$ 10^{24}	$\bar{\alpha}^{(70)}_{exp}$ 10^{24}	$\frac{\delta\bar{\alpha}}{\bar{\alpha}_{exp}}$ en %
Paraxylène	106,17	50,4	51,5	+ 2,2	14,22	14,26	+ 0,3
Métaxylène	106,17	50,4	51,5	+ 2,1	14,23	14,24	+ 0,1
Orthoxylène	106,17	50,4	51,5	+ 2,1	14,23	14,18	- 0,3
Paradichloro-benzène	147,01	123,0	120	- 2,5	14,31	14,39	+ 0,5
Métadichloro-benzène	147,01	107,1	101,1	- 6,0	14,31	14,31	- 0,0
Orthodichloro-benzène	147,01	107,1	101,1	- 6,0	14,31	14,25	- 0,4
Paradibromo-benzène	235,92	176,3	173	- 1,9	16,53	16,39	- 0,8
Métadibromo-benzène	235,92	126,4	122,5	- 3,2	16,53	16,56	+ 0,2
Orthodibromo-benzène	235,92	126,4	122,5	- 3,2	16,53	16,45	- 0,5

Suite du tableau 33

Parachloro-toluène	126,59	79,7			14,27	14,14	- 0,9
Orthochloro-toluène	126,59	79,2			14,27	14,18	- 0,6
Parachlorobro-mobenzène	191,46	146,4			15,42	15,41	- 0,1
Métachlorobro-mobenzène	191,46	114,3			15,42	15,42	- 0,0
Orthochloro-bromobenzène	191,46	114,3			15,42	15,43	+ 0,0
Métabromo-toluène	171,04	93,9			15,38	15,33	- 0,3
Chloro I, dimé-thyl 3,4benzène	140,61	88,9			16,20	15,97	- 1,4
Trichloro-toluène	195,48	33,2			17,95	18,19	+ 1,3

L'accord entre $\overline{\alpha}_{calc}$ et $\overline{\alpha}_{exp}$ est très bon. Pour douze composés l'écart relatif est inférieur ou égal à 0,5 %. Dans les cinq autres composés, il est inférieur à 1,5 %.

Cette concordance ne constitue pas cependant une preuve de la validité de la méthode, en raison des faibles écarts de $\overline{\alpha}$ d'un composé à l'autre.

Par contre, le très bon accord observé entre γ^2calc. et γ^2exp. constitue un bien meilleur argument. L'écart est inférieur ou égal à 3 % sauf pour le meta et l'orthodichlorobenzène où il atteint 6 %. Cette valeur reste d'ailleurs compatible avec l'incertitude expérimentale sur γ^2 exp et l'erreur commise sur les paramètres de liaison (respectivement 3 % et au moins 5 %. Cette concordance des valeurs de γ^2calc. et de γ^2 exp. montre qu'il n'y a pas en première approximation, d'effet d'intéraction entre les effets électroniques des divers substituants, ce que justifie donc la méthode de calcul théorique (simple additivité des polarisabilités optiques de liaisons).

Dans le tableau 34 sont portées les valeurs de K_S calculées à partir des valeurs de (α) et de γ^2 des tableaux 31 et 33 ; elles sont comparées aux valeurs expérimentales que nous avons mesurées.

TABLEAU 34

Constantes de KERR specifiques (K_S) calculées et mesurées en solution dans le tétrachlorure de carbone (u.e.s. c.g.s.).

I

Composés aromatiques sans interactions fortes.

Composés	$\mu\ 10^{18}$	K_S calc 10^{14}	K_S exp 10^{14}	$\frac{\delta K_S}{K_S \text{ exp}}$ en %
Paraxylène		13,9	15,0	+ 7,3
Paradichlorobenzène		24,5	26,0	+ 5,8
Métadibromobenzène	1,47	70,9	50,9	- 39,3
Paradibromobenzène		21,9	21,9	0,0
Parachlorotoluène	1,85	207	261	+ 20,6
Orthochlorotoluène	1,41	123	91,5	- 34,4
Parachlorobromobenzène	0,1 (11)	23,0	22,6	- 1,8
Métachlorobromobenzène	1,42	45,7	41,3	- 10,6
Métabromotoluène	1,69	158	157	- 0,8
Chloro I,dimethyl 3,4benzène	1,83	189	225	+ 15,9

II

Composés avec interactions fortes

Composés	$\mu\ 10^{18}$	K_S calc 10^{14}	K_S exp 10^{14}	$\frac{\delta K_S}{K_S \text{ exp}}$ en %
Orthodichlorobenzène	2,33	187	246	+ 24
Orthochlorobromobenzène	2,19	155	216	+ 28
Trichlorotoluène	2,09	30	102	+ 71

L'accord observé entre $K_{S_{calc}}$ et $K_{S_{exp}}$ dans le tableau I peut être considéré comme satisfaisant. Cet écart n'est pas systématiquement positif ou négatif. Pour six des dix composés, il est inférieur à 10 %, ce qui est parfaitement compatible avec les incertitudes admises sur γ^2 (3 %), K_S (5 %) et μ (environ 2 %). Pour le métadichlorobenzène, le parachlorotoluène, l'orthochlorotoluène et le chloro 1 dimethyl 3,4 benzène, les écarts relatifs de - 39 %, + 21 % - 34 % et + 16 % peuvent s'expliquer par :

- L'imprécision obtenue sur les paramètres de la liaison C_1-CH_3 (paragraphe 2.2.1.).
- L'approximation qu'entraîne la méthode vectorielle de composition des moments, surtout dans le cas de substituants fortement polaires en ortho ou en meta.

Le tableau II nous permet de constater l'augmentation de la constante de KERR sous l'effet des fortes interactions des groupes substituants. Des études effectuées sur les phénomènes d'interactions[75] ont d'ailleurs montré une augmentation semblable dans le cas de l'anisotropie optique moléculaire. Dans le cas du trichlorotoluène, l'écart très important suggère, qu'en plus des phénomènes d'interactions électrostatiques entre liaisons polarisables voisines, doit se superposer un phénomène (sans doute prédominant) d'interactions entre les orbitales atomiques des trois atomes de chlore[75].

2.2.3. Utilisation de l'effet KERR statique et de la diffusion RAYLEICH dépolarisée en analyse conformationnelle ; exemple de la molécule de chlorure de benzyle.

Nous utilisons dans ce paragraphe les résultats expérimentaux de l'E.K.S. et de la D.R.D. afin de tenter de préciser la conformation de la molécule de chlorure de benzyle.

a) Calcul du tenseur des polarisabilités optiques de la molécule.

En admettant l'additivité des polarisabilités de liaison :

$$\alpha_{(\text{chlorure de benzyle})} = \alpha_{(\text{Toluène})} - \alpha_{(C_2\text{-H})} + (C_2\text{-Cl}).$$

Tous les tenseurs sont rapportés au même référentiel O, X, Y, Z (figure 22).

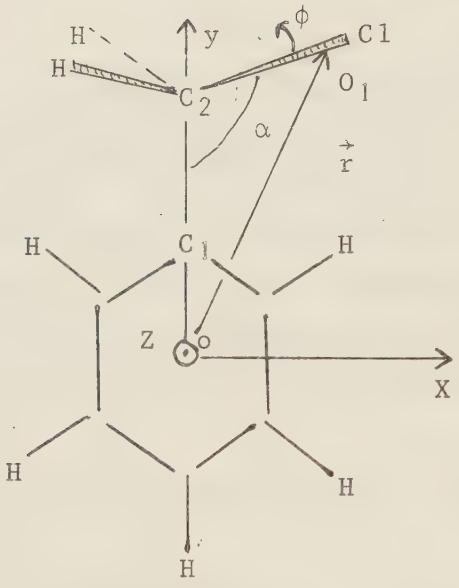


FIGURE 22

- $\alpha_{(toluène)}$ a été calculé en 2.2.1. (tableau 29).
- $\alpha_{(C_2-H)}$ est le tenseur $\alpha_{(C_1-H)}$ utilisé en 2.2.1.
- Dans le cas de la liaison C_2-Cl nous avons adopté les valeurs $\gamma = 3,12_5 \mathring{A}^3$ et $\bar{\alpha} = 2,61_5 \mathring{A}^3$. Calculées en prenant la moyenne des valeurs suivantes : $\gamma = 3,80 \mathring{A}^3$ et $\bar{\alpha} = 2,63 \mathring{A}^3$ (valeurs de la liaison C_1-Cl d'après UNANUE et BOTHOREL[14]).
$\gamma = 2,45 \mathring{A}^3$ et $\bar{\alpha} = 2,60 \mathring{A}^3$ (valeurs de la liaison C_2-Cl dans un composé aliphatique d'après les mêmes auteurs). La valeur $\gamma = 3,12_5 \mathring{A}^3$ est certainement très proche de la réalité car nous montrons dans l'annexe 15 que l'anisotropie calculée en tenant compte de l'influence du cycle aromatique par la méthode des perturbations de CARISTAN et BOTHOREL[75] est $\gamma = 3,2 \mathring{A}^3$.

Un premier calcul a été fait en prenant $\alpha = 109°28'$ pour les liaisons C_2-Cl et C_2-H.

Un deuxième calcul a été fait en prenant $\alpha = 122°$ pour la liaison C_2-Cl et $\alpha = 109°28'$ pour la liaison C_2-H. L'angle du plan C_1C_2Cl avec le plan du cycle aromatique est noté ϕ.

Les résultats de ces calculs sont consignés dans le tableau 35.

TABLEAU 35

Polarisabilités optiques moléculaires calculées du chlorure de benzyle
(Valeurs en $\mathring{A}^3$ ou 10^{-24} c.g.s.)

	α_X	α_Y	α_Z	
X	$15,46 + 2,59 \cos^2\phi$	$0,92 \cos\phi$	$2,59 \cos\phi \sin\phi$	$\alpha = 109° 28'$
Y	$0,92 \cos \phi$	15,78	$0,92 \sin \phi$	
Z	$2,59 \cos \phi \sin \phi$	$0,92 \sin\phi$	$11,49-2,59 \cos^2\phi$	
X	$15,46 + 2,06 \cos^2\phi$	$1,34 \cos\phi$	$2,06 \cos\phi \sin\phi$	$\alpha = 122°$
Y	$1,34 \cos \phi$	16,32	$1,34 \sin \phi$	
Z	$2,06 \cos \phi \sin \phi$	$1,34 \sin\phi$	$10,97-2,06 \cos^2\phi$	

(Le terme α_{ij} se lit dans la cas commune à la ligne i et à la colonne α_j).

b) Calcul des composantes du moment dipolaire.

Connaissant la valeur du moment dipolaire du chlorure de benzyle (μ = 1,85 D d'après nos mesures) et celle du para-bis-chloromethylbenzène (2,22 D d'après MAC LELLAND[76]) nous avons calculé les valeurs des composantes du moment dipolaire du chlorure de benzyle par la méthode de l'addition vectorielle (annexe 16).

Dans le cas de la libre rotation : $\mu_X = 1,74_3 \cos\phi$, $\mu_Y = 0,618$ et $\mu_Z = 1,74_3 \sin\phi$ (en DEBYE).

Dans le cas général de plusieurs conformations stables (plusieurs valeurs possibles de ϕ), les composantes peuvent prendre les valeurs intermédiaires entre :

$\mu_{1X} = 1,83_9 \cos\phi$, $\mu_{1Y} = 0,20_1$ $\mu_{1Z} = 1,83_9 \sin\phi$ (D) et

$\mu_{2X} = 1,85 \cos\phi$, $\mu_{2Y} = 0$ $\mu_{2Z} = 1,85 \sin\phi$ (D)

c) Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées.

Les valeurs de l'anisotropie optique moléculaire calculées d'après les valeurs du tableau 35 sont :

γ^2 (109°28') = 19,7 + 51 $\cos^2\phi$, γ^2 (122°) = 30,1 + 40,5 $\cos^2\phi$ ($\mathring{A}^6$)

Les valeurs de la constante spécifique de KERR calculées d'après les valeurs du tableau 35, celles de γ^2 (109°28') et γ^2(122°) et celles des composantes de μ sont :

Dans le cas de la libre rotation :

K_S (109°28') =-71 + 273 $\cos^2\phi$, K_S(122°) = - 76 + 270 $\cos^2\phi$ (10^{-14} c.g.s.)

Dans le cas général de plusieurs conformations stables :

K_{S1}(109°28')= - 108 + 302 $\cos^2\phi$, K_{S1}(122°)= - 124 + 299 $\cos^2\phi$(10^{-14} c.g.s.)

K_{S2}(109°28')=- 124 + 306 $\cos^2\phi$, K_{S2}(122°)= - 140 + 303 $\cos^2\phi$(10^{-14} c.g.s.)

(K_{S1} correspond à μ_{1X}, μ_{1Y} et μ_{1Z}, K_{S2} correspond à μ_{2X}, μ_{2Y} et μ_{2Z}).

Dans le tableau 36 sont consignées les valeurs calculées de $\bar{\alpha}$, γ^2 et K_S pour diverses configurations de la molécule. Dans le cas de la libre rotation, la valeur numérique de γ^2 et K_S est calculée en remplaçant $\cos^2\phi$ par sa valeur moyenne $\frac{1}{2}$ dans l'intervalle $0 \leqslant \phi \leqslant \frac{\pi}{2}$.

Dans le tableau 37 sont consignées les valeurs expérimentales de $\bar{\alpha}$, γ^2 et K_S ainsi que les grandeurs nécessaires à leur détermination.

TABLEAU 36

Polarisabilité optique moléculaire moyenne, ($\bar{\alpha}$) anisotropie optique moléculaire (γ^2) et constante spécifique de KERR (K_S) calculées du chlorure de benzyle (u.e.s. c.g.s.).

	Libre rotation	$\phi = 0$	$\phi = \frac{\pi}{2}$	$\cos^2\phi = 0,477$
$\bar{\alpha}$ (109°28') 10^{24}	14,24			
$\bar{\alpha}$ (122°).10^{24}	14,25			
γ^2(109°28').10^{48}	45,2	70,6	19,7	44,0
γ^2(122°).10^{48}	50,4	70,6	30,1	49,4
K_S(109°28').10^{14} *	65	188	- 116	29,1
K_S(122°).10^{14} *	37	169	- 132	11,7

* : $K_S = (K_{S1} + K_{S2})/2$

TABLEAU 37

Polarisabilité optique moléculaire moyenne ($\bar{\alpha}$) anisotropie optique moléculaire (γ^2) et constante spécifique de KERR (K_S) expérimentales du chlorure de benzyle en solution dans le tétrachlorure de carbone (u.e.s. c.g.s.).

(λ = 5460 Å, T = 298°K, P = 1 atm.).

$a_{(n^2)}$	$a_{(\varepsilon_r)}$	$a_{(d)}$	$a_{(K_S)}.10^{14}$	M	$\mu.10^{18}$	$\bar{\alpha}.10^{24}$	$\gamma^2.10^{48}$	$K_S.10^{14}$
				(70)		(70)	(14)	
0,20	5,59	-0,705	10,1	126,59	1,85	14,24	49,7	11,4

c) Discussion des résultats théoriques et expérimentaux (tableaux 36 et 37).

L'hypothèse de la libre rotation du cycle aromatique autour de la liaison C_1 - C_2 est à écarter. Aucune des valeurs calculées n'est compatible avec les valeurs expérimentales de γ^2 et K_S. Les études de certains auteurs [77] sur la non équivalence en R.M.N. des protons liés au carbone C_2 dans des dérivés benzyliques de ce type semblent confirmer cette conclusion.

De même, l'existence d'une conformation unique correspondant à $\phi = 0$ (liaison C_2-Cl dans le plan du cycle) ou à $\phi = \frac{\pi}{2}$ (liaison C_2- Cl perpendiculaire au plan du cycle) ne peut être envisagée. Les observations de VERDONCK et VAN DER KELEN[78] sur le spectre RAMAN de la molécule, confirment d'ailleurs nos résultats.

Les seuls types de conformation compatibles avec nos résultats, sont les suivants :

- Soit une conformation unique stable correspondant à un angle $\phi = 46°20'$ ($\cos^2\phi = 0,477$).

- Soit plusieurs conformations de stabilités différentes correspondant à des angles ϕ_1, ϕ_2 etc... tels que :

$$C_1 \cos^2\phi_1 + C_2 \cos^2 \phi_2 + ... = 0,477$$

C_1, C_2 étant les concentrations respectives de ces conformations ($C_1 + C_2 + ... = 1$). Cette dernière possibilité n'est d'ailleurs pas en contradiction avec l'hypothèse de certains auteurs[79] selon laquelle la position $\phi = 60°$ est une position stable. En effet, il est toujours possible de calculer une concentration C (60°) de cette conformation telle que l'on ait :

$$C\ (60°) \cos^2 60° + C_2 \cos^2 \phi_2 + ... = 0,477$$

Dans ces deux types de conformation, l'hypothèse d'un angle $\alpha = 122°$ est la seule compatible avec nos résultats. Les nombreuses études[80] concernant l'évaluation des angles de liaison ont d'ailleurs prouvé que dans le cas de substituants relativement importants, la valeur de l'angle est supérieure à 109°28'. Notamment, en ce qui concerne la molécule de chloro 2 méthylpropène BEACH et STEVENSON[81] évaluent l'angle α à 123° ± 2° (figure 23).

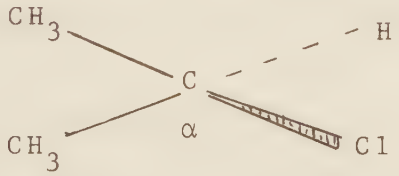


FIGURE 23

En résumé, dans ce chapitre, nous avons mis en évidence une relation linéaire simple entre les valeurs expérimentales de la constante de KERR et de l'anisotropie moléculaire mesurée en diffusion RAYLEICH dépolarisée dans le cas de composés non polaires. Nous avons ensuite généralisé l'application de cette relation aux composés polaires en montrant, grâce aux résultats satisfaisants obtenus sur des dérivés aromatiques, comment il est possible d'utiliser simultanément les deux méthodes dans l'analyse conformationnelle.

CONCLUSION

Le travail que nous venons de présenter nous a conduit à réaliser une série d'appareillages permettant la mesure de la constante de KERR de liquides dans un champ électrique statique, dans un champ électrique pulsé ($t \geqslant 5.10^{-7}$S) et en fonction de la température.

En outre, il nous a permis de préciser et parfois de résoudre un certain nombre de problèmes concernant l'application du phénomène de KERR des liquides à l'analyse des structures moléculaires.

Nous avons montré en premier lieu que la constante de KERR déduite de la théorie classique de l'orientation moléculaire ne peut faire l'objet d'applications cohérentes car elle ne rend pas compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux. Au cours de la mise au point théorique que nous avons ensuite effectuée, nous avons constaté que, malgré leurs inconvénients, la théorie de l'orientation moléculaire et le modèle de DEBYE ne pouvaient être remplacés, dans l'état actuel des connaissances, par une autre théorie ou par un autre modèle. Cet état de fait nous a conduit à reconsidérer certains aspects de la théorie de l'orientation et à préciser le rôle de certains phénomènes d'origine électrique en effet KERR, en nous basant notamment sur les travaux de BUCKINGHAM et de KIELICH.

- Nous avons confirmé que l'électrostriction et l'effet JOULE étaient des phénomènes isotropes et ne modifiaient pas la valeur de la constante de KERR , même dans le cas des liquides faiblement anisotropes.

- Nous avons adopté une nouvelle expression de l'énergie moléculaire d'orientation qui a considérablement amélioré l'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de la constante de KERR.

- Nous avons précisé le rôle des phénomènes d'hyperpolarisabilité qui nous ont permis de justifier en partie les valeurs expérimentales de la constante de KERR.

- Nous avons montré que l'existence des phénomènes d'interactions moléculaires permettait de rendre compte de certains écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de la constante de KERR.

La théorie de l'orientation ainsi modifiée et complétée permet de rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux de l'effet KERR. Elle ne permet cependant pas d'expliquer entiè-

rement le désaccord entre les valeurs expérimentales du terme d'anisotropie de la constante de KERR et celles de l'anisotropie optique moléculaire. Toutefois, la proportionnalité observée expérimentalement entre ces deux valeurs, dans le cas des composés liquides non polaires, nous a permis de minimiser la difficulté introduite par ce désaccord. La généralisation de cette proportionnalité aux composés liquides polaires rend en effet possible une application cohérente de l'expression théorique de la constante de KERR aux calculs des polarisabilités moléculaires. Les résultats satisfaisants que nous avons obtenus sur une série de composés aromatiques, nous ont prouvé que l'on peut utiliser avec succés la technique de l'effet KERR statique, conjointement avec celle de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée dans les problèmes d'analyses conformationnelles. Les résultats obtenus ne peuvent cependant être considérés comme définitifs, en raison de l'imprécision de certaines valeurs.

- Des applications similaires, effectuées sur une gamme plus étendue de composés, doivent être envisagées afin de vérifier la généralité de notre méthode.

- La mise au point d'un appareillage plus précis doit également être entreprise afin de diminuer les incertitudes affectant les mesures de la constante de KERR. Une meilleure précision, notamment en ce qui concerne les mesures en fonction de la température, permettrait une évaluation plus correcte du terme d'hyperpolarisabilité.

- Enfin il est essentiel d'entreprendre des études permettant de justifier la valeur du rapport de proportionnalité mis en évidence lors de la comparaison de l'anisotropie optique moléculaire mesurée en diffusion RAYLEIGH dépolarisée et du terme d'anisotropie mesuré en effet KERR statique.

ANNEXE 1

SHEN évalue la polarisation non linéaire P_{NL} de la façon suivante :

$$P_{NL}(\vec{r},t) = \frac{\partial \chi}{\partial \rho} \Delta\rho\ (\vec{r},t) + \sum_m \frac{\partial \chi}{\partial \alpha_m} \Delta\alpha_m\ (\vec{r},t)\ \ E\ (\vec{r},t)$$

où est la susceptibilité électrique définie par la relation

$$P = \chi E_{(\vec{r},t)}$$

$E_{(\vec{r},t)}$ est le champ électrique du faisceau LASER, fonction de la position (rayon vecteur $\vec{r}$) et du temps (t), $\sum_m$ représente la somme sur toutes les molécules.

Le premier terme de P_{NL} est la contribution due à la variation de la masse volumique ρ, c'est-à-dire à l'électrostriction. En écrivant un développement limité, SHEN montre que:

$$P_{NL}^{\Delta\alpha} = \frac{\partial \chi}{\partial \rho} \Delta\rho = \frac{n\ v^2\ \delta^2}{4\ \pi\ r_o^2} \cdot n_{2\rho}\ \ E_{(\vec{r},t)}$$

De même, il montre que le deuxième terme dû à la variation de la polarisabilité sous l'action du champ E intense (polarisabilité non linéaire) vaut :

$$P_{NL}^{\Delta\alpha} = \sum_m \frac{\partial \chi}{\partial \alpha_m} \Delta\alpha_m = \frac{n}{4\ \pi}\ \ n_{2,\alpha} \cdot E_{(\vec{r},t)}$$

n est l'indice de réfraction du composé défini par :

$$n = n_o + \frac{1}{2}\ \ (n_{2,\alpha} + n_{2,\rho})\ \ (E)^2$$

($n_{2,\alpha}$ et $n_{2,\rho}$ sont les contributions respectives dues à $\Delta\alpha$ et à $\Delta\rho$).

v est la vitesse du son

δ la durée d'application de E

r_o le rayon du faisceau LASER

Donc :

$$\frac{P_{NL}^{\Delta\rho}}{P_{NL}^{\Delta\alpha}} = \frac{v^2\ \delta^2}{r_o^2} \cdot \frac{n_{2,\rho}}{n_{2,\alpha}}$$

ANNEXE 2

$\langle \alpha_\alpha \rangle$ est la valeur moyenne de la polarisabilité optique moléculaire dans la direction α :

par définition si $\vec{m}'$ est le moment induit par le champ électrique E' de l'onde lumineuse $\vec{m}' = \alpha \vec{E}'$

$$\begin{bmatrix} m'_x \\ m'_y \\ m'_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E'_x \\ E'_y \\ E'_z \end{bmatrix}$$

Dans la direction α,

$$m'_\alpha = m'_x e_x^\alpha + m'_y e_y^\alpha + m'_z e_z^\alpha$$

e_i^α = cosinus directeur des axes i et α

donc :

$$m'_\alpha = (\alpha_{xx} E'_x + \alpha_{xy} E'_y + \alpha_{xz} E'_z) e_x^\alpha + (\alpha_{xy} E'_x + \alpha_{yy} E'_y + \alpha_{yz} E'_z) e_y^\alpha + (\alpha_{zx} E'_x + \alpha_{zy} E'_y + \alpha_{zz} E'_z) e_z^\alpha$$

et par définition $\alpha_\alpha = \dfrac{m'_\alpha}{E'_\alpha}$

étant donné que $\alpha_{ij} \dfrac{E'_j e_i^\alpha}{E'_\alpha} = \alpha_{ij} \dfrac{E'_\alpha}{E'_\alpha} e_j^\alpha e_i^\alpha = \alpha_{ij} e_i^\alpha e_j^\alpha$

en notation d'EINSTEIN, $\alpha_\alpha = \alpha_{ij} e_i^\alpha e_j^\alpha$

ANNEXE 3

$$\langle H \rangle = \frac{\int H e^{-u/kT} d\Omega}{\int e^{-u/kT} d\Omega}$$

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial E_0} = \frac{\int \frac{\partial H}{\partial E_0} e^{-u/kT} d\Omega}{\int e^{-u/kT} d\Omega} - \frac{1}{kT} \frac{\int H \frac{\partial u}{\partial E_0} e^{-u/kT} d\Omega}{\int e^{-u/kT} d\Omega} + \frac{1}{kT} \frac{\left(\int H e^{-u/kT} d\Omega\right)\left(\int \frac{\partial u}{\partial E_0} e^{-u/kT} d\Omega\right)}{\left(\int e^{-u/kT} d\Omega\right)^2}$$

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial E_0} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_0} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle H \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle + \frac{1}{kT} \langle H \rangle \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle$$

$$\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_0^2} = \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_0^2} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_0} \cdot \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle + \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_0} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_0} \cdot \frac{\partial u}{\partial E_0} + H \frac{\partial^2 u}{\partial E_0^2} \right\rangle$$

$$+ \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle H \left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right)^2 \right\rangle - \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle H \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle + \frac{1}{kT} \langle H \rangle \frac{\partial \left\langle \frac{\partial u}{\partial E} \right\rangle}{\partial E_0} + \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial E_0}$$

$$\frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial E_0^2} = \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial E_0^2} \right\rangle - \frac{2}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_0} \cdot \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle + \frac{1}{kT} \left[\left\langle \frac{\partial H}{\partial E_0} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle H \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{kT} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial E_0} \right] \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle + \frac{1}{kT} \langle H \rangle \frac{\partial \left\langle \frac{\partial u}{\partial E_0} \right\rangle}{\partial E_0} - \frac{1}{kT} \left\langle H \frac{\partial^2 u}{\partial E_0^2} \right\rangle + \frac{1}{k^2 T^2} \left\langle H \left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right)^2 \right\rangle$$

ANNEXE 4

BUCKINGHAM [27] écrit la constante de KERR molaire sous la forme : $k_M = \frac{6n \quad V_M}{(n^2+2)^2(\varepsilon_r+2)^2} \cdot \lim_{E \to o} \frac{(n'' - n^\perp)}{E^2}$ (V_M = volume molaire)

cela revient à prendre pour relation de base de la biréfringence

$B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2}$ et non $B = \frac{\Delta n}{\lambda E_0^2}$

Le modèle utilisé conduit à l'expression du champ effectif :

$E = (\frac{3}{\varepsilon_r + 2}) E_o$ (c'est-à-dire l'inverse du champ de LORENTZ).

De plus, BUCKINGHAM, considérant que le champ agissant sur la sphère diélectrique est E_o, ne fait pas intervenir le facteur $\frac{\varepsilon_r + 2}{3}$ dans le calcul de $\frac{\partial^2 u}{\partial E_o^2}$ et de $(\frac{\partial u}{\partial E_o})^2$.

L'énergie moléculaire d'orientation est donc de la forme :

$$-\int_o^{E_o} (\mu + \bar{a} E_o) . dE_o$$

L'expression finale obtenue pour la constante molaire est identique à l'expression classique :

$$k_M = \frac{2\pi N}{9} (\theta_1 + \theta_2)$$

Le raisonnement tenu par KIELICH est analogue. Il est bien évident que le modèle classique que nous utilisons et le modèle de la sphère dielectrique utilisée par KIELICH et BUCKINGHAM sont aussi simples et discutables l'un que l'autre. Il n'est donc pas question de porter un jugement de valeur sur les raisonnements soutenus dans les deux cas. Nous ne pouvons qu'indiquer la raison de notre choix. Nous avons jugé préférable d'adopter comme définition de la constante de KERR $B = \frac{\Delta n}{\lambda E_0^2}$ car Δn, λ et E_o sont toutes des grandeurs directement mesurables qui correspondent ainsi à une valeur expérimentale de B.

ANNEXE 5

1) Calcul de $\left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right)^2$

D'après (5) $\left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right) = -\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial E}\left[\int_o^E (\vec{m_x}+\vec{m_y}+\vec{m_z})(d\vec{E}_o)\right]$

Or, on sait que $\vec{E}_o$, dans notre expérience, est appliqué selon la direction notée $//$, donc :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right) = -\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2}(m_x\, e''_x + m_y\, e''_y + m_z\, e''_z) = -m_i\, e''_i \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2}$$

et

$$\left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right)^2 = \left[\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2}(m_x\, e''_x + m_y\, e''_y + m_z\, e''_z)\right]^2 = m_i\, m_j\, e''_i e''_j \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$$

2) Calcul de $\frac{\partial^2 u}{\partial E_0^2}$

D'après l'expression de $\left(\frac{\partial u}{\partial E_0}\right)$,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial E_0^2} = -\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial E_0}(m_x\, e''_x + m_y\, e''_y + m_z\, e''_z)$$

Or d'après (6) $m_x = \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)^{1/2}(a_{xx}e''_x E_o + a_{xy}e''_y E_o + a_{xz}e''_z E_o)$

(on ne tient pas compte de la partie indépendante du champ)

Donc

$$\frac{\partial^2 u}{\partial E_0^2} = -\frac{\varepsilon_r+2}{3} \cdot (a_{xx}e''_x e''_x + a_{xy}e''_x e''_y + a_{xz}e''_x e''_z + a_{yx}e''_y e''_x + a_{yy}e''_y e''_y + a_{yz}a''_y e''_z$$

$$+ a_{zx}e''_z e''_x + a_{zy}e''_z e''_y + a_{zz}e''_z e''_z)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial E_0^2} = -a_{ij}\, e''_i\, e''_j \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)$$

ANNEXE 6

1) Calcul de $\left\langle \alpha_{ij} (e''_i e''_j - e^{\perp}_i e^{\perp}_j)\, a_{kl} e''_k e''_l \right\rangle_0$

α_{ij} et a_{ij} sont des paramètres moléculaires et la moyennisation isotrope se ramène au calcul de :

$$\alpha_{ij}\, a_{kl} \left\langle e''_i\, e''_j\, e''_k\, e''_j - e^{\perp}_i\, e^{\perp}_j\, e''_k\, e''_i \right\rangle_0$$

$$= \alpha_{ij}\, a_{kl} \left[\left\langle e''_i\, e''_j\, e''_k\, e''_l \right\rangle_0 - \left\langle e^{\perp}_i\, e^{\perp}_j\, e''_k\, e''_l \right\rangle_0 \right]$$

Le calcul des valeurs moyennes de ces cosinus directeurs se fait à partir de la définition de $\langle\ \rangle$ en coordonnées d'EULER : θ, ϕ et ψ.

$(0 < \theta < \pi,\ 0 < \phi < 2\pi,\ 0 < \psi < 2\pi)$

Le tableau des cosinus directeurs reliant le système d'axes o,x', y', z' au système d'axes o, x, y, z est alors :

	X'	Y'	Z'
X	$\cos\psi \cos\phi \cos\theta - \sin\psi \sin\phi$	$\sin\psi \cos\phi + \cos\psi \sin\phi \cos\theta$	$-\sin\theta \cos\psi$
Y	$-\sin\psi \cos\phi \cos\theta - \cos\psi \sin\phi$	$\cos\psi \cos\phi - \sin\psi \sin\phi \cos\theta$	$\sin\theta \sin\psi$
Z	$\sin\theta \cos\phi$	$\sin\theta \sin\phi$	$\cos\theta$

Les axes x', y' seront par exemple les axes $\parallel$ et $\perp$ de notre raisonnement, l'intégration se faisant uniquement selon les directions et l'énergie n'intervenant pas (on suppose $U_o = 0$) car il s'agit de $\langle\ \rangle_0$, $d\Omega$ étant alors l'angle solide élémentaire défini en coordonnées d'EULER :

$$d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot d\psi .$$

Le calcul se ramène à celui d'une série d'intégrales triples aisément calculables.

On peut aussi adopter le calcul généralisé de KIELICH plus élégant qui conduit aux expressions générales suivantes :

ANNEXE 6 (suite).

$$\langle a_i a_j b_k b_l \rangle_0 = \frac{1}{30}\left[2\left\{2-(\vec{a}.\vec{b}.)^2\right\}\delta_{ij}\,\delta_{kl} + \left\{3(\vec{a}.\vec{b})^2-1\right\}(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\,\delta_{kj})\right]$$

Dans notre raisonnement a_i sera par exemple e''_i et b_k sera $e^{\perp}_k$ de plus $\vec{a}.\vec{b} = \vec{e}''.\vec{e}^{\perp} = 0$ et $(\vec{e}'')^2 = 1$

δ_{ij} étant le symbole de KRONECKER. Dans ces conditions,

$$\langle (e''_i)^4 \rangle_o = \frac{6}{30}\ ,\ \langle (e''_i)^2 (e''_j)^2 \rangle_o = \frac{2}{30}\ ,\ \langle (e''_i)^2 (e^{\perp}_j)^2 \rangle_o = \frac{4}{30}\ ,\ \langle e''_i\, e''_j\, e^{\perp}_i\, e^{\perp}_j \rangle_o =$$

$$-\frac{1}{30}\ ,\ \langle (e''_i)^3 e''_j \rangle_o = \langle e^{\perp}_i e^{\perp}_j (e''_i)^2 \rangle_o = \langle (e''_i)^2 e''_k e''_l \rangle_o = \langle (e''_i)^2 e^{\perp}_k e^{\perp}_l \rangle_o = 0$$

Donc $\alpha_{ij}\, a_{kl}\left[\langle e''_i e''_j e''_k e''_l \rangle_o - \langle e^{\perp}_i e^{\perp}_j e''_k\, e''_l \rangle_o\right]$

$$= \alpha_{xx}\, a_{xx}\,(\tfrac{4}{30}) + \alpha_{xx}\, a_{yy}\,(\tfrac{-2}{30}) + \alpha_{xx}\, a_{zz}\,(\tfrac{-2}{30})$$

$$+ \alpha_{yy}\, a_{xx}\,(\tfrac{-2}{30}) + \alpha_{yy}\, a_{yy}\,(\tfrac{4}{30}) + \alpha_{yy}\, a_{zz}\,(\tfrac{-2}{30})$$

$$+ \alpha_{zz}\, a_{xx}\,(\tfrac{-2}{30}) + \alpha_{zz}\, a_{yy}\,(\tfrac{-2}{30}) + \alpha_{zz}\, a_{zz}\,(\tfrac{+4}{30})$$

$$+ 4\,\alpha_{xy} a_{xy}\,(\tfrac{3}{30}) + 4\alpha_{xz} a_{xz}\,(\tfrac{3}{30}) + 4\,\alpha_{yz} a_{yz}\,(\tfrac{3}{30}) = \frac{3}{45}(3\alpha_{ij}a_{ij} - \alpha_{ii}a_{jj})$$

2) Calcul de $\langle \alpha_{ij}(e''_i e''_j - e_i e_j)\, m_k m_l e''_k e''_l \rangle_o$

Dans ce cas m_k et m_l sont les composantes selon les axes k et l du moment de la molecule. Le calcul est alors identique au précédent. En substituant $m_k m_l$ à a_{kl}, on obtient :

$$\frac{3}{45}\,(3\,\alpha_{ij} m_i m_j - \alpha_{ii} m_j^2)$$

ANNEXE 7

1) L'expression générale (pour un référentiel quelconque o,x,y,z) du terme d'anisotropie de B_{II} est :

$$\frac{1}{45kT}\,(3\,\alpha_{ij}\,a_{ij} - \alpha_{ii}\,a_{jj})$$

$$= \frac{1}{45kT}\,(2\alpha_{xx}a_{xx}+2\alpha_{yy}a_{yy}+2\alpha_{zz}a_{zz}+6\alpha_{xy}a_{xy}+6\alpha_{yz}a_{yz}+6\alpha_{xz}a_{xz}-\alpha_{xx}a_{zz}$$

$$- \alpha_{yy}a_{xx} - \alpha_{xx}a_{yy} - \alpha_{yy}a_{zz} - \alpha_{zz}a_{xx} - \alpha_{zz}a_{yy})$$

$$= \frac{1}{45kT}\left[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})(a_{xx}-a_{yy})+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})(a_{yy}-a_{zz})+(\alpha_{zz}-\alpha_{xx})(a_{zz}-a_{xx})\right.$$

$$\left. + 6\,(\alpha_{xy}a_{xy} + \alpha_{yz}a_{yz} + \alpha_{xz}a_{xz})\right]$$

Ainsi, dans le système d'axes principaux, seuls les termes diagonaux sont différents de zéro et le calcul conduit à l'expression de θ_1.

2) L'expression générale du terme dipolaire de B_{II} s'écrit de la même façon :

$$\frac{1}{45k^2T^2}\qquad (3\alpha_{ij}\,\mu_i\,\mu_j - \alpha_{ii}\,\mu_j^2)$$

$$= \frac{1}{45k^2T^2}\left[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})(\mu_x^2-\mu_y^2)+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})(\mu_y^2-\mu_z^2)+(\alpha_{zz}-\alpha_{xx})(\mu_z^2-\mu_x^2)\right.$$

$$\left. + 6\,(\alpha_{xy}\mu_x\mu_y + \alpha_{yz}\mu_y\mu_z + \alpha_{xz}\mu_x\mu_z)\right]$$

Et le calcul effectué dans le référentiel principal permet de retrouver l'expression de θ_2

ANNEXE 8

D'après la nature même des phénomènes d'hyperpolarisabilité le terme supplémentaire au terme ordinaire α_{xy} dépendra, en ce qui concerne la première hyperpolarisabilité des composantes du champ E_m selon le système O, x, y, z. Il en est de même du terme supplémentaire concernant la seconde hyperpolarisabilité.

Don A_{xy} s'écrira :

$$A_{xy} = \alpha_{xy} + (\beta_{xyx} e''_x + \beta_{xyy} e''_y + \beta_{xyz} e''_z) E_m + \frac{1}{2} (\gamma_{xyxx} e''_x e''_x$$

$$+ \gamma_{xyxy} e''_x e''_y + \gamma_{xyxz} e''_x e''_z + \gamma_{xyyx} e''_y e''_x + \gamma_{xyyy} e''_y e''_y + \gamma_{xyyz} e''_y e''_z$$

$$+ \gamma_{xyzx} e''_z e''_x + \gamma_{xyzy} e''_z e''_y + \gamma_{xyzz} e''_z e''_z) E_m^2$$

c'est-à-dire :

$$A_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ijk} e''_k E_m + \frac{1}{2} \gamma_{ijkl} e''_k e''_l E_m^2$$

Donc en remplaçant α_{ij} par A_{ij} dans le calcul de l'annexe 2, on démontre effectivement l'expression complète de $\langle H \rangle$

Remarque sur la symétrie du tenseur des polarisabilités :

Le tenseur A_{ij} a les mêmes propriétés que α_{ij} car il est défini identiquement par rapport au champ E'.

$$M = A_{ij} E' \text{ et } m = \alpha_{ij} E'$$

Donc les propriétés de symétrie seront les mêmes. Il est facile de montrer que, dans ces conditions :

$$\beta_{ijk} = \beta_{kji} = \beta_{jki} = \beta_{ikj} = \beta_{kij} = \beta_{jik}$$

et de même γ_{ijkl} sera totalement symétrique par rapport aux indices, i, j, k, l.

ANNEXE 9 :

En admettant que U_o et les quantités $\sum_{s=2}^{N} a_{kl}^{s}$ et $M_k M_l$ spécifiques des interactions moléculaires, ne dépendent que du volume (fonction F (V)).

Sachant d'autre part que $(e''_i e''_j - e'_i e'_j)\, e''_k e''_j$ ne dépend que des orientations dans l'espace (fonction G (Ω)), on pourra écrire :

$$\left[\frac{\partial^2 \langle H\rangle}{\partial E_o^2}\right]_o^{int} = \left\langle F(V)\ G(\Omega)\right\rangle_o$$

$$= \frac{\iint_V \iint_\Omega F(V)\, e^{-Uo/kT}\, G(\Omega)\, dV\, d\Omega}{\iint_V \iint_\Omega e^{-Uo/kT}\, dV\, d\Omega} = \frac{\int_V F(V)\, e^{-Uo/kT}\, dV \int_\Omega G(\Omega)\, d\Omega}{\int_V e^{-Uo/kT}\, dV \int_\Omega d\Omega}$$

D'où $$\left[\frac{\partial^2 \langle H\rangle}{\partial E_o^2}\right]_o^{int} = \left\langle F(V)\right\rangle_o \left\langle G(\Omega)\right\rangle_o$$

avec $$\left\langle F(V)\right\rangle_o = \frac{\int_V F(V)\, e^{-Uo/kT} dV}{\int_V e^{-Uo/kT}\, dV} = \left\langle \frac{1}{kT}\alpha_{ij}^{1}\left[\sum_{s=2}^{N} a_{kl}^{s} + \frac{1}{kT}\right.\right.$$

$$\left.\left.(M_k M_l - m_k^1 m_l^1)\right]\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\right\rangle_o$$

Dans ces conditions, on constate aisément que le calcul de la moyenne, des cosinus directeurs $\left\langle G(\Omega)\right\rangle_o$, identique à celui rappelé dans l'annexe 6, s'effectue en remplaçant dans l'annexe 6 $\alpha_{ij}\, a_{kl}$ et $\alpha_{ij}\, m_k\, m_l$ par $\left\langle F(V)\right\rangle_o$. On parvient ainsi à :

$$\left[\frac{\partial^2 \langle H\rangle}{\partial E_o^2}\right]_o^{int} = \frac{3}{45kT}\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\left\langle 3\alpha_{ij}^{1}\left[\sum_{s=2}^{N} a_{ij}^{s} + \frac{1}{kT}\,(M_i M_j - m_i^1 m_j^1)\right]\right.$$

$$\left. - \alpha_{ii}\left[\sum_{s=2}^{N} a_{jj}^{s} + \frac{1}{kT}\left\{M_j^2 - (m_j^1)^2\right\}\right]\right\rangle_o$$

soit : $$\left[\frac{\partial^2 \langle H\rangle}{\partial E_o^2}\right]_o^{int} = \frac{3}{45kT}\left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right)\left[\left\langle \sum_{s=2}^{N}(3\alpha_{ij}^{1}\, a_{ij}^{s} - \alpha_{ii}^{1}\, a_{jj}^{s})\right\rangle_o\right.$$

$$\left. + \frac{1}{kT}\left\langle 3\alpha_{ij}^{1}(M_i M_j - m_i^1 m_j^1) - \alpha_{ii}^{1}\left\{M_j^2 - (m_j^1)^2\right\}\right\rangle_o\right]$$

Remarque : étant donné la faible importance du moment induit par rapport au moment dipolaire permanent, nous pouvons écrire :

$$m_i^1\, m_j^1 = \mu_i^1\, \mu_j^1 \quad \text{et} \quad (m_j^1)^2 = (\mu_j^1)^2$$

ANNEXE 10

Le tenseur des polarisabilités optiques de la molécule l dans son système principal o, x, y, z est :

$$\alpha^l = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & o & o \\ o & \alpha_{yy} & o \\ o & o & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

La molécule s a pour tenseur des polarisabilités électriques dans son système principal o, x', y', z' :

$$a' = \begin{bmatrix} a_{x'x'} & o & o \\ o & a_{y'y'} & o \\ o & o & a_{z'z'} \end{bmatrix}$$

Le calcul de $3\alpha^l_{ij}\, a^s_{ij} - \alpha^l_{ii}\, a^s_{jj}$ exige de rapporter les tenseurs α^l et a^s au même référentiel ; nous allons donc donner l'expression a de a' dans le référentiel o,x,y,z.

Un vecteur $\vec{m}$ défini dans le système o, x, y, z se déduit d'un vecteur $\vec{m}$ défini dans le système o, x', y', z' par :

$$\vec{m} = \begin{bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{xz'} \\ \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{yz'} \\ \cos\theta_{zx'} & \cos\theta_{zy'} & \cos\theta_{zz'} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{x'} \\ m_{y'} \\ m_{z'} \end{bmatrix} = \sigma\, \vec{m}'$$

$\theta_{\alpha\beta}$ est l'angle fait par l'axe principal α de la molécule l avec l'axe principal β de la molécule s.

Dans ces conditions, on montre aisément que le tenseur a de la molécule s rapporté au référentiel o, x, y, z, s'écrit :

$$a = \sigma\, a'\, \sigma^{-1}$$

Les éléments de a sont :

$$a_{xx} = a_{x'x'} \cos^2\theta_{xx'} + a_{y'y'} \cos^2\theta_{xy'} + a_{z'z'} \cos^2\theta_{yz'}$$

$$a_{yy} = a_{x'x'} \cos^2\theta_{yx'} + a_{y'y'} \cos^2\theta_{yy'} + a_{z'z'} \cos^2\theta_{yz'}$$

$$a_{zz} = a_{x'x'} \cos^2\theta_{xz'} + a_{y'y'} \cos^2\theta_{zy'} + a_{z'z'} \cos^2\theta_{zz'}$$

ANNEXE 10 (suite)

$$a_{xy} = a_{x'x'} \cos\theta_{xx'} \cos\theta_{yx'} + a_{y'y'} \cos\theta_{xy'} \cos\theta_{yy'} + a_{z'z'} \cos\theta_{xz'} \cos\theta_{yz'}$$

$$a_{xz} = a_{x'x'} \cos\theta_{xx'} \cos\theta_{zx'} + a_{y'y'} \cos\theta_{xy'} \cos\theta_{zy'} + a_{z'z'} \cos\theta_{xz'} \cos\theta_{zz'}$$

$$a_{yz} = a_{x'x'} \cos\theta_{yx'} \cos\theta_{zx'} + a_{y'y'} \cos\theta_{yy'} \cos\theta_{zy'} + a_{z'z'} \cos\theta_{yz'} \cos\theta_{zz'}$$

Ainsi dans le référentiel principal,

$$3\,\alpha^{l}_{ij}\, a^{s}_{ij} - \alpha^{l}_{ii}\, a^{s}_{jj} = 3\,\alpha^{l}_{ii}\, a^{s}_{ii} - \alpha^{l}_{ii} - a^{s}_{jj}$$

En effectuant les calculs, en remplaçant i et j par x, y, z et sachant que :

$$\cos^2\theta_{x\beta} + \cos^2\theta_{y\beta} + \cos^2\theta_{z\beta} = 1 \quad (\beta = x', y' \text{ ou } z')$$

On trouve finalement :

$$3\,\alpha^{l}_{ii}\, a^{s}_{ii} - \alpha^{l}_{ii}\, a^{s}_{jj} = 3\alpha_{\alpha\alpha}\, a_{\beta\beta}\, (\cos^2\theta_{\alpha\beta}{}^{s} - \frac{1}{3})$$

(α étant x,y ou z et β étant x', y' ou z').

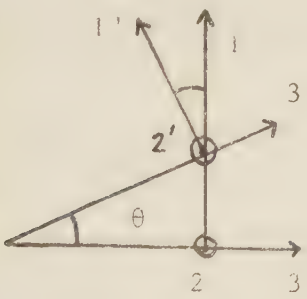
ANNEXE II

1) En considérant 2 molécules en intéraction, la moyenne $\langle\ \rangle_o$ sur les N ($\simeq$ N - 1) molécules peut être assimilée à N fois la moyenne $\langle\ \rangle_o$ sur la molécule, donc

$$\left\langle \sum_{s=2}^{N} 3\ \alpha_{\alpha\alpha}\cdot a_{\beta\beta}\ (\cos^2\theta_{\alpha\beta}{}^{s} - \tfrac{1}{3}) \right\rangle_o \simeq N.3 \left\langle \alpha_{\alpha\alpha}\ a_{\beta\beta}\ (\cos^2\theta_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{3}) \right\rangle_o$$

L'axe de symétrie qui est forcément un axe principal, sera par exemple l'axe 3 et l'angle des deux axes sera θ

Donc $\theta_{33'} = \theta$ et d'après la figure ci-contre (indice' pour la deuxième molécule)



3' $\cos^2\theta_{11'} = \cos^2\theta$; $\cos^2\theta_{12'} = 0$; $\cos^2\theta_{13'} = \sin^2\theta$

$\cos^2\theta_{21'} = 0$; $\cos^2\theta_{22'} = 1$; $\cos^2\theta_{23'} = 0$

$\cos^2\theta_{31'} = \sin^2\theta$; $\cos^2\theta_{32'} = 0$; $\cos^2\theta_{33'} = \cos^2\theta$

$$\left\langle \alpha_{\alpha\alpha}\cdot a_{\beta\beta}\ (\cos^2\theta_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{3}) \right\rangle_o = \left\langle \alpha_{11}\ a_{1'1'}\ (\cos^2\theta - \tfrac{1}{3}) + \alpha_{11}\ a_{2'2'}\ (-\tfrac{1}{3}) + \alpha_{11}\ a_{3'3'}\ (\sin^2\theta - \tfrac{1}{3}) + \alpha_{22}\ a_{1'1'}\ (-\tfrac{1}{3}) + \alpha_{22}\ a_{2'2'}\ (\tfrac{2}{3}) + \alpha_{22}\ a_{3'3'}\ (\tfrac{-1}{3}) + \alpha_{33}\ a_{1'1'}\ (\sin^2\theta - \tfrac{1}{3}) + \alpha_{33}\ a_{2'2'}\ (-\tfrac{1}{3}) + \alpha_{33}\ a_{3'3'}\ (\cos^2\theta - \tfrac{1}{3}) \right\rangle_o$$

$$= \left\langle (\cos^2\theta - \tfrac{1}{3})\ (\alpha_{11}a_{11} - \alpha_{11}a_{33} + \alpha_{33}a_{33} - \alpha_{33}a_{11}) \right\rangle_o$$

$$= \left\langle (\cos^2\theta - \tfrac{1}{3})(\alpha_{33}-\alpha_{11})(a_{33}-a_{11}) \right\rangle_o = \gamma_\alpha\ \gamma_a \left\langle \cos^2\theta - \tfrac{1}{3} \right\rangle_o$$

Car $\alpha_{11} = \alpha_{22}$ et $a_{11} = a_{22}$ par raison de symétrie

$$2) - \left\langle 3\ \alpha^1_{ii}(M_i)^2 - \alpha^1_{ii}(M_j)^2 \right\rangle_o = \left\langle 3\ \alpha_{11}(M_1)^2 + 3\ \alpha_{22}(M_2)^2 + 3\ \alpha_{33}(M_3)^2 - \alpha_{11}(M_1)^2 - \alpha_{11}(M_2)^2 - \alpha_{11}(M_3)^2 - \alpha_{22}(M_1)^2 - \alpha_{22}(M_2)^2 - \alpha_{22}(M_3)^2 - \alpha_{33}(M_1)^2 - \alpha_{33}(M_2)^2 - \alpha_{33}(M_3)^2 \right\rangle_o$$

ANNEXE II (suite)

$$= \left\langle (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \left[2 (M_3)^2 - (M_2)^2 - (M_1)^2 \right] \right\rangle_o \text{ car } \alpha_{22} = \alpha_{11}$$

$$= \gamma_\alpha \left\langle 3 (M_3)^2 - M^2 \right\rangle_o \text{ car } M^2 = (M_1)^2 + (M_2)^2 (M_3)^2$$

De même pour la molécule seule

$$\left\langle 3 \alpha^1_{ii} (m^1_i)^2 - \alpha^1_{ii} (m^1_j)^2 \right\rangle_o = \gamma_\alpha \left\langle 3 (m_3)^2 - m^2 \right\rangle_o$$

or, à champ nul, m = μ (moment dipolaire)

et de plus $m_3 = m$

Donc : $\left\langle 3 \alpha^1_{ii} (m^1_i)^2 - \alpha^1_{ii} (m^1_j)^2 \right\rangle_o = \gamma_\alpha \, 2\mu^2$

L'expression complète est donc :

$$\left\langle 3 \alpha^1_{ii} \left[M^2_i - (m^1_i)^2 \right] - \alpha^1_{ii} \left[(M^2_j) - (m^1_j)^2 \right] \right\rangle_o = \gamma_\alpha \left\langle 3 (M_3)^2 - M^2 - 2\mu^2 \right\rangle_o$$

Dans le cas de molécules non polaires : μ = 0

La moyenne effective sur les N molécules sera équivalente à N fois la moyenne effectuée sur chaque couple :

L'expression peut se réduire à :

$$\gamma_\alpha \left\langle 3 (M_3)^2 - M^2 \right\rangle_o = N \gamma_\alpha \left\langle 3 (m_3^{(1)} + m_3^{(2)})^2 - (m^{(1)} + m^{(2)})^2 \right\rangle_o$$

ou $m^{(1)}$ et $m^{(2)}$ sont les moments des molécules notées 1 et 2.

ANNEXE 12

Par définition : $\langle F(V) \rangle_o = \dfrac{\int_V F(V)\, e^{-Uo/kT}\, dV}{\int_V e^{-Uo/kT}\, dV}$ (annexe 9)

Si l'énergie d'intéraction Uo est faible, le dénominateur peut se réduire à $\int_V dV = V$,

De plus, d'après l'expression générale de l'énergie d'intéraction U_{12} appliquée au cas de molécules non polaires, non chargées et de moment quadrupolaire $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$ différent de zéro, conduit à :

$$U_o = 4\varepsilon' \left[\left(\frac{ro}{r}\right)^{12} - \left(\frac{ro}{r}\right)^{6} \right] + \frac{3}{4} \frac{\Theta^2}{r^5} (16 \cos\theta_1 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos\phi + 2 \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2\phi + 1 - 5\cos^2\theta_1 - 5\cos^2\theta_2 + 17 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2)$$

$$Uo = U_{(\varepsilon')} + U_{(\Theta)}$$

En assimilant $e^{-Uo/kT}$ aux premiers termes de son développement en série

$$e^{-Uo/kT} = e^{-U(\varepsilon')kT} . e^{-U(\Theta)kT} = e^{-U(\varepsilon')kT} \left[1 - \frac{U(\Theta)}{kT} + \frac{U^2(\Theta)}{2k^2T^2} \right]$$

D'autre part, en coordonnées sphériques, $dV = r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\phi$
Dans notre cas, il s'agit de deux molécules d'orientations θ_1 et θ_2 différentes,

$dV = r^2\, dr.\, d\phi \,.\, \Sigma \sin\theta\, d\theta = r^2\, dr \sin\theta_1\, d\theta_1 \sin\theta_2\, d\theta_2\, d\phi$

Ainsi la moyenne de $B_5 + B_6$ se réduit à : $B_5 + B_6 =$

$$\frac{3\pi\nu}{\lambda n} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_r+2}{3}\right) \frac{1}{45kT} N\gamma_\alpha \frac{1}{V} \int \left[3\gamma_a (\cos^2\theta - \frac{1}{3}) + \frac{1}{kT} \left\{ 3\left(m_3^{(1)} + m_3^{(2)}\right)^2 - \left(m^{(1)} + m^{(2)}\right)^2 \right\} \right] . e^{-U(\varepsilon')kT} \left(1 - \frac{U(\theta)}{kT} + \frac{U^2(\theta)}{2k^2T^2}\right) . r^2\, dr \sin\theta_1\, d\theta_1 \sin\theta_2\, d\theta_2\, d\phi$$

On exprime $(\cos^2\theta - \frac{1}{3})$ et $\left\{ (3\, m_3^{(1)} + m_3^{(2)})^2 - (m^{(1)} + m^{(2)})^2 \right\}$

ANNEXE 12 (suite)

en fonction des variables de la façon suivante :

$$\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) = \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 - 2\sin^2\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2$$

$$\cos\phi + \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2\phi - \frac{1}{3}$$

D'autre part, $m^{(1)}$ étant le moment induit électriquement dans la molécule (1) par le champ F du à la molécule (2) (le champ extérieur est nul dans l'opération $< >_o$)

Si $\bar{a}$ est la polarisabilité électrique moyenne, on montre que (en ne prenant pas (2) en considération):

$$\left[3\,(m_3^{(1)} + m_3^{(2)})^2 - (m^{(1)} + m^{(2)})^2\right] = \bar{a}^2\,(3\,F_3^2 - F^2)$$

Le champ F dérivant d'autre part du potentiel créé en (1) par le moment quadrupolaire de (2) on montre que :

$$3\,F_3^2 - F^2 = \frac{9\,\Theta^2}{4\,r^8}\,(-1 + 29\cos^2\theta_1 - 95\cos^4\theta_1 + 75\cos^6\theta_1)$$

L'intégration de l'ensemble permet alors d'aboutir à l'expression (16) de $B_5 + B_6$.

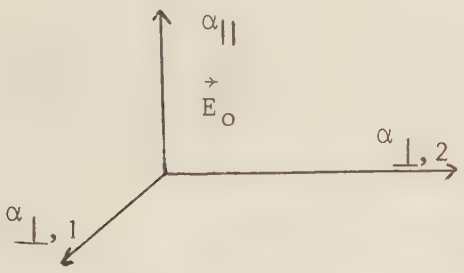
ANNEXE 13

Valeur théorique du rapport des retards absolus de l'indice de réfraction $\rho = \frac{n_{\parallel} - n_o}{n_{\perp} - n_o}$.

D'après la relation de LORENTZ-LORENZ (paragraphe 1, chapitre III)

$n_{\parallel} - n_o = K \langle \alpha_{\parallel} - \alpha_o \rangle$ et $n_{\perp} - n_o = K \langle \alpha_{\perp} - \alpha_o \rangle$

avec $K = \frac{2\pi}{9n} (n^2+2)^2 \frac{N}{V}$



$\langle \alpha_o \rangle = \alpha_o$ est la polarisabilité optique moléculaire moyenne en l'absence du champ $\vec{E}_o$. $\langle \alpha_{\parallel} \rangle$ et $\langle \alpha_{\perp} \rangle$ sont les polarisabilités optiques moléculaires moyennes selon les directions parallèle et perpendiculaire à $\vec{E}_o$ en présence du champ $\vec{E}_o$.

Dans le système d'axes orthonormés représenté ci-dessus, la direction notée $\perp,2$ est la direction de propagation de l'onde lumineuse. D'après la théorie de l'orientation exposée dans le chapitre III, le calcul de $\langle \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \rangle$ qui est ramenée au calcul de la moyenne $\langle e''_i e''_j e^{\perp}_i e^{\perp}_j \rangle_o$ ne dépend pas de la nature 1 ou 2 de l'axe $\perp$ (voir annexe 6). En conséquence

$\langle \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp,1} \rangle = \langle \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp,2} \rangle \rightarrow \langle \alpha_{\perp,1} \rangle = \langle \alpha_{\perp,2} \rangle = \langle \alpha_{\perp} \rangle$

Cette égalité est valable dans le cas plus général où l'on tient compte des phénomènes d'hyperpolarisabilité ou d'interactions moléculaires (paragraphes 2 et 3 du chapitre III).

En présence de champ, la trace du tenseur des polarisabilités optiques moléculaires moyennes est donc :

$$T = 3 \langle \alpha_m \rangle = \langle \alpha_{\parallel} \rangle + 2 \langle \alpha_{\perp} \rangle$$

Dans la suite de ce raisonnement, nous envisagerons trois cas.

1) Cas où l'on ne tient compte ni de l'hyperpolarisabilité, ni de l'électrostriction, ni de l'effet JOULE.

Le raisonnement précédent est entièrement valable et de plus, comme on ne tient pas compte de l'hyperpolarisabilité, la polarisabilité optique moléculaire est indépendante du champ, donc :

$$3 \langle \alpha_m \rangle = 3 \langle \alpha_o \rangle = \langle \alpha_{\parallel} \rangle + 2 \langle \alpha_{\perp} \rangle$$

On en déduit :

$$\rho = \frac{\langle \alpha_{\parallel} \rangle - \langle \alpha_o \rangle}{\langle \alpha_{\perp} \rangle - \langle \alpha_o \rangle} = -2$$

2) Cas où l'on tient compte de l'hyperpolarisabilité (en excluant l'électrostriction et l'effet JOULE).

Annexe 13 (suite)

La polarisabilité optique moléculaire dépend du champ, et le raisonnement précédent reste valable en remplaçant :

α_{ij} par $A_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ijk}\, e''_k\, (E_m) + \frac{1}{2}\, \gamma_{ijkl}\, e''_k\, e''_l\, (E_m)^2$ (paragraphe 2, chapitre III, et annexe 8).

Par contre, l'égalité $\langle A_m \rangle = \langle \alpha_o \rangle$ n'est plus vérifiée et le rapport peut prendre n'importe quelle valeur selon la valeur des termes β_{ijk} et γ_{ijkl}.

En particulier dans le cas d'une molécule à symétrie sphérique on peut démontrer [26], à cause de l'isotropie du tenseur des polarisabilités optiques moléculaires que :

$$\rho = \frac{\langle A_{\parallel} \rangle - \langle \alpha_o \rangle}{\langle A_{\perp} \rangle - \langle \alpha_o \rangle} = \frac{\gamma_{\parallel}}{\gamma_{\perp}} = 3 \quad \text{(résultat de VOIGT)}$$

3) Cas où l'on tient compte de l'électrostriction et de l'effet JOULE.

Nous avons montré, dans le paragraphe 3 du chapitre II, que le rapport ρ pouvait prendre une valeur quelconque selon l'importance de la variation d'indice isotrope due à la contribution de ces deux phénomènes.

Si nous désignons par $\Delta n_{\alpha,\parallel}$ et $\Delta n_{\alpha,\perp}$ les retards absolus dus aux seules polarisabilités linéaires et par Δn_e et Δn_j les variations d'indices dues à l'électrostriction et à l'effet JOULE,

$$\rho = \frac{\Delta n_{\alpha,\parallel} + \Delta n_e + \Delta n_j}{\Delta n_{\alpha,\perp} + \Delta n_e + \Delta n_j} \neq -2$$

(dans le cas de composés fortement anisotropes, on peut négliger la contribution de l'hyperpolarisabilité).

ANNEXE 14

$$\frac{\langle\alpha_\alpha\rangle}{V} - \frac{\langle\alpha_o\rangle}{V_o} = \frac{1}{V} \frac{\int \alpha_\alpha e^{-u/kT} d\Omega}{\int e^{-u/kT} d\Omega} - \frac{1}{V_o} \frac{\int \alpha_o e^{-u/kT} d\Omega}{\int e^{-u/kT} d\Omega}$$

$$\frac{\partial \left\{ \frac{\langle\alpha_\alpha\rangle}{V} - \frac{\langle\alpha_o\rangle}{V_o} \right\}}{\partial E_o} = \frac{\partial \left\{ \frac{\langle\alpha_\alpha\rangle}{V} \right\}}{\partial E_o} \quad \text{car } \langle\alpha_o\rangle \text{ et } V_o \text{ sont indépendants de } E_o$$

$$\frac{\partial \left\{ \frac{\langle\alpha_\alpha\rangle}{V} - \frac{\langle\alpha_o\rangle}{V} \right\}}{\partial E_o} = \frac{1}{V} \frac{\partial\langle\alpha_\alpha\rangle}{\partial E_o} - \frac{1}{V^2} \langle\alpha_\alpha\rangle \frac{\partial V}{\partial E_o}$$

$$\left[\frac{\partial^2 \left\{ \frac{\langle\alpha_\alpha\rangle}{V} - \frac{\langle\alpha_o\rangle}{V_o} \right\}}{\partial E_o^2} \right]_o = \left[\frac{1}{V} \frac{\partial^2\langle\alpha_\alpha\rangle}{\partial E_o^2} - \frac{2}{V^2} \frac{\partial\langle\alpha_\alpha\rangle}{\partial E_o} \cdot \frac{\partial V}{\partial E_o} + \frac{2}{V^3} \langle\alpha_\alpha\rangle \left(\frac{\partial V}{\partial E_o} \right)^2 - \frac{1}{V^2} \langle\alpha_\alpha\rangle \frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2} \right]_o = \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial^2\langle\alpha_\alpha\rangle}{\partial E_o^2} \right)_o - \frac{2}{V_o^2} \left(\frac{\partial\langle\alpha_\alpha\rangle}{\partial E_o} \right)_o \left(\frac{\partial V}{\partial E_o} \right)_o + \frac{2}{V_o^3} \langle\alpha_\alpha\rangle_o \left(\frac{\partial V}{\partial E_o} \right)_o^2 - \frac{1}{V_o^2} \langle\alpha_\alpha\rangle_o \left(\frac{\partial^2 V}{\partial E_o^2} \right)_o$$

ANNEXE 15

Calcul de perturbation dans le chlorure de benzyle.

Dans ce calcul nous évaluons uniquement la perturbation du tenseur des polarisabilités optiques de la liaison C_2 - Cl d'après la méthode de CARISTAN et BOTHOREL[75]. Selon cette méthode, qui tient compte de l'interaction du dipôle moléculaire sur le reste de la molécule, la valeur apparente de la polarisabilité est :

$$\alpha^* = \sum_i \alpha_i^* = \sum_i \alpha_i + \sum_{j \neq i} \alpha_i \, T_{ij} \, \alpha_j$$

α_i^* est la polarisabilité optique apparente de la liaison i.

α_i est la polarisabilité optique de la liaison i.

$$T_{ij} = r^{-5} \begin{bmatrix} 3x^2-r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2-r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2-r^2 \end{bmatrix}$$

x, y et z sont les composantes du rayon vecteur $\vec{r}$ $(\overrightarrow{OO_1})$.

Les grandeurs nécessaires au calcul de T_{ij} sont (figure 22, paragraphe 2.2.3. chapitre V).

$C_2 - Cl = 1{,}76$ Å (80) $\qquad$ $C_1 - C_1 = 1{,}40$ Å (80)

$C_1 - C_2 = 1{,}53$ Å (80) $\qquad$ $C_2 - O_1 = 1{,}72$ Å (75)

Nous admettons que le moment influençant la liaison C_2-Cl est le moment induit du radical aromatique dans lequel la liaison C_1-C_2 remplace une liaison C_1- H (Ar - C_2). Nous supposons, de plus, que ce moment est situé au centre O du cycle (figure 22). Dans ces conditions :

$\Delta\alpha = \sum_{j \neq i} \alpha_i \, T_{ij} \, \alpha_j$ se réduit à $\Delta\alpha = \alpha_{C_2-C_1} \cdot T. \, \alpha_{Ar-C_2}$

Les matrices représentatives sont repérées dans le système O,X, Y, Z (figure 22).

$$\alpha_{Ar-C_2} = \begin{bmatrix} 12{,}39 & 0 & 0 \\ 0 & 12{,}61 & 0 \\ 0 & 0 & 5{,}85 \end{bmatrix} (\text{Å}^3)$$

(calculé d'après les tenseurs α du benzène et des liaisons C_1-C_2 et C_1- H du paragraphe 2.2.1. du chapitre V).

α_{C_2-Cl} est le tenseur correspondant aux valeurs

$\gamma = 2{,}45$ Å^3 et $\alpha = 2{,}60$ Å^3 (75)

Annexe 15 (suite).

La matrice représentative de $\alpha^{*}_{C_2-C1}$ est :

$$\alpha^{*}_{C_2-C1} = \begin{bmatrix} 1,40 + 2,32\cos^2\phi & 1,99\cos\phi & 2,33\cos\phi\sin\phi \\ 1,19\cos\phi & 2,91 & 0,96\sin\phi \\ 2,32\cos\phi\sin\phi & 1,99\sin\phi & 3,84 - 2,32\cos^2\phi \end{bmatrix}$$

Cette valeur est calculée en prenant $\alpha = 109°28'$

L'anisotropie apparente ainsi obtenue est :

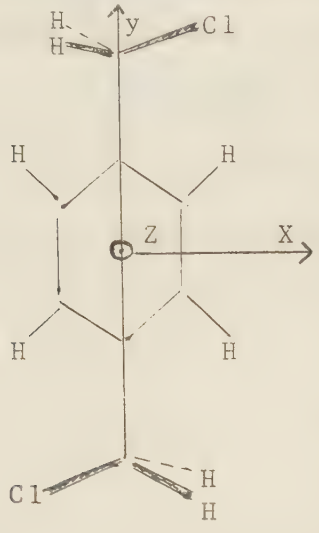
$\gamma^2 = 10,28 + 0,2\cos\phi + 0,7\cos^2\phi\sin^2\phi$ soit $\gamma^2 = 10,4 \pm 0,2$ ($\mathring{A}^6$)

ce qui correspond à $\gamma \simeq 3,22 \pm 0,03$ $\mathring{A}^3$

ANNEXE 16

Calcul des composantes du moment dipolaire du chlorure de benzyle par la méthode de l'addition vectorielle.

Considérons la molécule de para-bis-chloromethylbenzène (figure ci-dessous). Les radicaux CH_2 Cl étant suffisamment éloignés l'un de l'autre, il est raisonnable de négliger leurs interactions éventuelles. Dans ces conditions, le moment μ_b (=2,22 D) de la molécule peut être considéré comme le moment résultant de la somme vectorielle des moments μ_a (= 1,85 D) de deux molécules de chlorure de benzyle situées de part et d'autre du plan X OZ. Compte tenu de cette symétrie, seules les composantes dans le plan X OZ interviennent.



- Cas de la libre rotation.

A un instant t quelconque (dans le plan X OZ) : $\mu_{(t)} = 2\mu'.\cos\theta$

μ' est la composante dans le plan X OZ du moment d'une molécule de chlorure de benzyle.

2θ est l'angle des deux composantes μ' à l'instant t

θ pouvant prendre toutes les valeurs possibles de 0 à $\frac{\pi}{2}$ avec des probabilités égales, le moment μ_b est la valeur moyenne

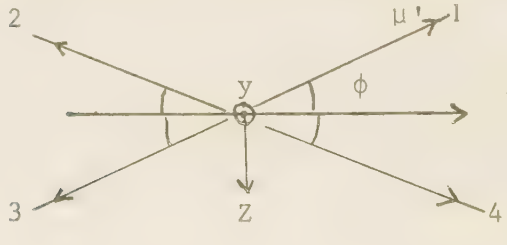
$$\mu_b = \overline{\mu}_{(t)} = \frac{4}{\pi}\mu' . \int_0^{\pi/2} \cos\theta . d\theta = \frac{4\mu'}{\pi}$$

Soit $\mu' = 1,74_3$ D

ϕ étant l'angle de liaison C-Cl avec le plan du cycle, c'est-à-dire l'angle du moment μ_a avec l'axe OX.

$$\mu_x = 1,74_3 \cos\phi,\ \mu_y = 0,61_8 \text{ et } \mu_z = 1,74_3 \sin\phi \text{ (D)}$$

Cas d'une conformation stable unique (valeur unique de ϕ). Dans ces conditions, dans le plan X OZ, les deux composantes μ' peuvent prendre les quatre positions suivantes (figure ci-dessous).



$\theta_1 = 0 \rightarrow \mu_1 = 2\mu'$

$\theta_2 = \frac{\pi}{2} - \phi \rightarrow \mu_2 = 2\mu' \sin\phi$

$\theta_3 = \frac{\pi}{2} \rightarrow \mu_3 = 0$

$\theta_4 = \phi \rightarrow \mu_4 = 2\mu' \cos\phi$

Annexe 16 (suite)

Ces quatre positions étant également probables, le moment moyen résultant est :

$$\mu_b = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) \cdot \frac{1}{4} = \frac{\mu'}{2} (1 + \sin\phi + \cos\phi)$$

ce qui correspond pour μ' à des valeurs comprises entre

$\mu' = 1{,}89_9$ D et $\mu' = 1{,}85$ D (cette valeur étant celle de μ_a).

Soit pour les composantes de μ_a aux valeurs extrêmes :

$\mu_x = 1{,}85 \cos\phi$, $\mu_y = 0$, $\mu_z = 1{,}85 \sin\phi$ (D) et

$\mu_x = 1{,}83_9 \cos\phi$, $\mu_y = 0{,}20_1$, $\mu_z = 1{,}83_9 \sin\phi$ (D)

Le cas de plusieurs conformations de stabilités différentes est identique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) A. PROUTIERE et J. BAUDET, Annales Faculté des Sciences, Abidjan, 4, 5-28 (1968).

A. PROUTIERE et J. BAUDET, C.R. Acad. Sci. Paris, 267, 682-5 (1968).

A. PROUTIERE et J. BAUDET, Annales Faculté des Sciences, Abidjan, 5, 23-44 (1969).

A. DINGUI, D.E.S., Bordeaux, Faculté des Sciences,(1969).

F. ALAPINI, D.E.S., Abidjan, Faculté des Sciences, (1970).

2) J. KERR, Phil. Mag., 50, 337 (1875).

3) L. CHAUMONT, Annales de physique, 5, 17 (1916).

4) J. MINARD, Journal des recherches, C.N.R.S., 13, 60, 253 (1962).

5) R. SERVANT, J. phys. II, 4, 153 (1950).

6) P. LANGEVIN, Le Radium, 7, 249 (1910).

7) M. BORN, Ann. phys., 55, 177 (1918).

8) R. GANS, Ann. phys., 64, 481 (1921).

9) P. DEBYE, Handb. d. Rad., 6, 754 (1925) et 6, 179 (1934).

10) A. COTTON et H. MOUTON, C.R. Acad. Sci. Paris, 150, 774, (1910) et Ann. ch. et phys. 11, (1907).

11) M.F. VUKS, Opt. i. Spektroskopiya, 23, 6, 697 (1966).

12) J.V. CHAMPION, G.H. MEETEN et C.D. WHITTLE, Trans. Faraday, Soc,

C.G. LEFEVRE et R.J.W. LE FEVRE, Rev. pur. App. chem., 5, 4, 261 (1955).

13) H.A. STUART et VOLKMANN, Ann. phys., 18, 121 (1933).

H.A. STUART "Die struktur des Freienmoleküls" (Springer-Verlag, Berlin - Gottingen-Heidelberg) (1952).

14) P. BOTHOREL, Annales de chimie, 669 (1959).

C. CLEMENT et P. BOTHOREL, C.R. Acad. Sci. Paris, 251, 2323 (1960).

J. J. PIAUD, J. chim. phys., 215 (1962).

P. BOTHOREL, A. UNANUE et C. CLEMENT, C.R. Acad. Sci., 258, 4757 (1964).

C. CLEMENT, Thèse n°138, Bordeaux, Faculté des Sciences (1965).

A. UNANUE, Thèse n°142, Bordeaux, Faculté des Sciences (1965).

A. UNANUE et P. BOTHOREL, Bull. Soc. chim. de France, 573 (1964).

P. MAELSTAF, Thèse 3ème cycle n°382, Bordeaux, Faculté des Sciences, (1966).

P. BOTHOREL, P. MARAVAL et C. CLEMENT, C.R. Acad. Sci., 265, 1068 (1970).

(14) (suite)

P. FOULANI, Thèse 3ème cycle n°513, Bordeaux, Faculté des Sciences (1967

G. FOURCHE, Thèse n°252, Bordeaux, Faculté des Sciences (1969).

C. CLEMENT, C.R. Acad. Sci. Paris, 264, 1928 (1969).

C. SUCH, Thèse 3ème cycle n°779, Bordeaux, Faculté des Sciences (1970).

(15) G. OTTERBEIN, Physik. Z. 34, 645 (1933) et 35, 249 (1934).

(16) G. BRIEGLEB, Z. physik. chem., B 14, 97, (1931).

(17) J. R. LALANNE, thèse n°254, Bordeaux, Faculté des Sciences (1969).

F. B. MARTIN et J. R. LALANNE, opt. com., 2, 5, 219 (1970).

F. B. MARTIN, thèse 3ème cycle n°141, Bordeaux, Faculté des Sciences (1971).

F. B. MARTIN et J. R. LALANNE, phys. rev. 4, 3, 1275 (1971).

S. KIELICH, J. R. LALANNE et F. B. MARTIN, C.R. Acad. Sci. Paris, B 272, 731 (1971).

S. KIELICH, J. R. LALANNE et F. B. MARTIN, ("non linear third order polarizability of some molecules in liquid state") à paraître dans I.E.E.E. Journal of quantum Electronics, june (1973).

(18) M. GEORGE, R. W. HELLWARTH et C.R. COOKE, Conférence on Laser Measurements, Warsaw, (Poland) (1968).

(19) G. H. MEETEN, Trans. Faraday soc., 64, 2267 (1968).

J. V. CHAMPION, G. H. MEETEN et C.D. WHITTLE, Trans. Faraday Soc., 2671 (1970) et 1864 (1970).

(20) J. R. PARTINGTON, "An advanced treatise on physical chemistry", 4, 278 (1953).

(21) C. P. SMYTH, "Dielectric behaviour and structure" (Mc Graw Hill Boo C°) (1955).
et
J. W. SMITH, "Electric dipole moments" (Butterworths Scientific Publications (1955).

(22) J. BARRIOL, "Les moments dipolaires" Paris (Gauthier-Villars)(1957)

(23) VAN VLECK, J. chem. phys., 5, 566 (1937).

VAN VLECK et WEISSKOPF, Rev. mod. phys., 17, 227 (1945).

(24) L. ONSAGER, J. Ann. chem. Soc., 58, 1486 (1936).

(25) J. HANUS, Phys. Rev., 178, I, 420 (1969).

(26) S. KIELICH, Acta phys. pol., 4, 10, 683 (1966).

S. KIELICH, Physica, 34, 365 (1967).

S. KIELICH, Proc. phys. Soc., 90, 847 (1967).

S. KIELICH, J. de phys., 29, 619 (1968).

S. KIELICH, J. de phys., 46, 10, 4090 (1967).
(et cours de recherche au centre Paul Pascal de Talence, année 1970-71).

27) A.D. BUCKINGHAM et R.E. RAAB, J. chem. soc., 2341 (1957).
J.A. POPLE, proc. Roy. Soc., A 221, 508 (1954).
L.L. BOYLE, A.D. BUCKINGHAM, R.L. DISCH et D.A. DUNNUR, J. chem. phys., 45, 1318 (1966).
M.R. BOGAARD, A.D. BUCKINGHAM et G.L.D. RITCHLE, Mol. phys., 18, 4, 575 (1970).
A.D. BUCKINGHAM et P.J. STILES, Trans. Faraday Soc., 3, 577 (1971).
A.D. BUCKINGHAM et B.J. ORR, Quart. Revi., 195 (1967).
A.D. BUCKINGHAM et D.A. DUNMUR, Trans. Far. Soc., 547, 64, 7, 1776, (1968).
28) STRATTON "Electromagnetic theory" (Mc Graw Hill book C°) New-York (1941).
29) G. KLAGES, Z. Naturf., 9 a, 602 (1954).
30) D.A.A.S. NARAYANA RAO, Trans Faraday. Soc., 155, 3, 980 (1958).
31) Mc COMB, Phys. Rev., 29, 525 (1909).
32) W.H. ORTTUNG et J.A. MEYERS, J. Phys. chem., 67, 1911 (1963)
33) H.G. KUBALL et R. GOB, Z. Naturf., 22 a, 737 (1967).
34) P. MAZUR et B.J. POSTMA, phys. Rev., 155, 3, 980 (1966).
35) W. VOIGT, (Lehrbuch der optik), p. 352 (1900); Ann. d. phys. 4, 197, (1901) ; et phys. Z., VII, 811 (1906).
36) ENDERLE, Inang diss., Freiburg (1912).
37) A.D. BUCKINGHAM et J.A. POPLE, proc. phys. Soc., A.68, 905 (1955).
A.D. BUCKINGHAM, proc. phys. Soc., A.68, 910 (1955).
38) G. AECKERLEIN, phys. Z., 7, 17, 594 (1906).
39) Mc COMB, phys. Rev., IX, 180 (1915).
40) F. HIMSTEDT, Ann. der phys. t LIX, 332 (1919) et t XLVIII, 1061 (1915).
41) M. PAUTHENIER, Ann. phys., 14, 239 (1920). J. phys. 5, 312 (1924) C. R. Acad. Sci., 1257, (1924) et C.R. Acad. Sci., 121, (1926).
G. BRUHAT et M. PAUTHENIER, J. phys. et le Rad., VI, 1 (1925).
42) Y.R. SHEN, phys. Let.,20, 4, 378 (1966).
43) H. FALKENHAGEN et H. JACOB, Ann. phys., 8, 105 (1950).
H. FALKENHAGEN, Z. für Ang. phys., 1, 304 (1949).
44) B.K.P. SCAIFE, proc. phys. soc., 69, 153 (1956).
45) H. GOETZ et W. ZAHN, Z. phys., 151, 202 (1958).
H. GOETZ, Z. phys., 141, 277 (1955).
46) L.T. KLAUDER, J. chem. phys., 46, 9 (1967).
47) Y.R. SHEN et Y.J. SHAHAM, phys. Rev. 163, 2, 224 (1967).
E.L. KERR, I.E.E.E., J. Quant Elec. 6, 10, 616 (1970).
Y.P. RAIZER, sov. phys. JETP Let., 4, 85 (1966).

(48) V.A. ZAMKOV, opt. i. spektroskopiya, 15, 5, 654 (1963).

(49) M.F. VUKS, opt. i. spektroskopiya, 23, 6, 697 (1966) et 20, 4, 644 (1966).

M.F. VUKS, physica, 173, 4, 801 (1967).

(50) H.E. TAMM, "Les bases de la théorie quantique" c t p 145 (1954).

(51) R. KRONIG, phys. Z, 47, 702 (1908) et 45, 458 (1927).

(52) M. BORN et JORDAN, "Elementare quantum Mechanik" (Julius Spinger) (1930).

(53) R. SERBER, phys. Rev., 43, 1003 (1933).

(54) MASAMOTO TAKATSUJI, phys. Rev., 155, 3, 980 (1967).

(55) R. LOCQUENEUX et P. SMET, C.R. Acad. Sci. Paris, 267, B, 353 (1968)

R. LOCQUENEUX, thèse n°197, Lille, Faculté des Sciences (1969).

(56) M. KARPUS et M.J. KOLKER, J. chem. phys., 39, 1493 (1965).

(57) C. MAVROYANIS et M.J. STEPHEN, mol. phys., 5, 637 (1962).

(58) LANDOLT - BORNSTEIN, (Springer Verlag) (1962).

(59) C.A. COULSON, Trans. Faraday Soc., 33, 1479 (1937).

(60) J.C. SLATER, Phys. Rev., 36, 57 (1930).

(61) A.D. BUCKINGHAM et B.J. ORR, Pro. Roy. Soc. A 305, 259 (1968).

(62) M. KOLOS et L. WOLNIEWICZ, J. chem. phys., 46, 4, 1426 (1967).

(63) G.A. VICTOR, J.C. BROWNE et A. DALGARNO, proc. phys. Soc., 92, 42 (1967).

(64) N.J. BRIDGE et A.D. BUCKINGHAM, J. chem. phys., 40, 2733 (1964). et Proc. Roy. Soc., A, 295, 334 (1966).

(65) L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Electrodynamique des milieux continus" Moscou (1969).

(66) J.E. LENNARD-JONES, proc. Roy. Soc., A 106, 441 (1924).

(67) C. BERGHOLM, Ann. der phys., 414 (1916).

(68) A.E. LUTSKY, V.T. CHALY et N.N. IVANOVA, Liet. fiz. rinkings, XII, 2, 271 (1967).

(69) N. LYON et WOLFRAM, Ann. physik, 63, 739 (1920).

N. LYON, Ann. physik, 46, 753 (1915).

(70) HANDBOOK of chemistry and physics 51 St Edition, Chemical rubber company. Cleveland (Ohio) (1970-71).

(71) G. HAUCHECORNE, F. KERHERVE et G. MAYER, J. phys., 32, 47 (1971).

(72) M. NAJIM, Thèse n°504, Toulouse, Faculté des Sciences (1972).

(73) W.H. ORTTUNG et J.A. MEYERS, J. of phys. chem. 67, 1905 (1963).

(74) C.I. CARR et B.H. ZIMM, J. chem. phys., 18, 1916 (1950).

(75) A. CARISTAN et P. BOTHOREL, J. chim. phys. 66, 4, 740 (1969).

A. CARISTAN, P. BOTHOREL et H. BODOT, J. chim. phys. 66, 5, 1009 (1969).

(76) A.L. MAC LELLAND, ("Table of experimental dipôle moments") C.W.H. Freeman and Cie San Francisco (1963).

(77) G.M. WHITESIDES, D. HOLTZ et J.D. ROBERTS, J. Amer. chem. soc., 86, 2628 (1964).

J.L. IMBACH, G. MAURY et N.H. CROMWELL, Bull. de la soc. chim. de France, II, 3889 (1969).

C.A. CUPAS, J.M. BOLLINGER et M. HASLANGER, J. Amer. chem. soc.,90, 5502 (1968).

(78) L. VERDONCK et G.P. VAN DER KELEN, Spectrochimica Acta, 28 A, 51, (1972).

(79) R.J. OUELETTE, B.K. SINHA, J. STOLFO, C. LEVIN et S. WILLIAMS, J. Am. chem. soc., 92, 24, 7145-48 (1970).

(80) "TABLES OF INTERATOMIC DISTANCES AND CONFIGURATIONS IN MOLECULES AND IONS", S.P. n°11, Chemical Soc. Burlington house W1 London (1958).

(81) J.Y. BEACH et D.P. STEVENSON, J. Amer. chem. Soc. 61, 2643 (1939).

Vu et approuvé

Bordeaux le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I